

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES DE
L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ *Besançon*

pour obtenir le

**TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE
FRANCHE-COMTÉ**
Mention Sciences

par

Jean-Michel PARIS

**MODIFICATION DE VITESSE DE RÉACTIONS CHIMIQUES
EN PRÉSENCE DE RÉSONANCE CYCLOTRONIQUE
DES ELECTRONS DU MILIEU RÉACTIONNEL**

Soutenue publiquement le 22 juin 1983 devant la Commission d'Examen :

M. Jean BERNARD, Professeur Président

MM. Jean-Gerard THEOBALD, Professeur
Jean-Claude CHARDON, Professeur Examineurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546621_0025

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES DE
L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

pour obtenir le

**TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE
FRANCHE-COMTÉ**
Mention Sciences

par

Jean-Michel PARIS

**MODIFICATION DE VITESSE DE RÉACTIONS CHIMIQUES
EN PRÉSENCE DE RÉSONANCE CYCLOTRONIQUE
DES ELECTRONS DU MILIEU RÉACTIONNEL**

Soutenue publiquement le 22 juin 1983 devant la Commission d'Examen :

M. Jean BERNARD, Professeur

Président

MM. Jean-Gerard THEOBALD, Professeur
Jean-Claude CHARDON, Professeur

Examineurs

UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ BESANÇON**Président** : Monsieur le Professeur Jacques ROBERT**Présidents honoraires** : MM. THIEBAUT, LÉVÊQUE**FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES****DOYEN**M. le Professeur Jean BULABOIS
Physique Générale-optique**ASSEESSEURS**M. le Professeur Bernard MILLET
Botanique
M. HEROLD Jean-Pierre, Maître-Assistant
Physiologie animale**DOYENS HONORAIRES**MM. GLANGEAUD, JACQUEMAIN, CHATELET, THIÉBAUT,
BERNARD, GALATRY**PROFESSEURS HONORAIRES**MM. BENNETON, CHATELET, MESNAGE, PERROT,
PLUVINAGE, QUANTIN, REAL, THIRY, TRILLAT,
TRONCHET, UEBERSFELD**PROFESSEURS**

MM. ALBIGNAC Roland	: Biologie anim. et Ecologie	LAUDE Bernard	: Chimie organique
BANTEGNIE Robert	: Mathématique	LESAINTE Pierre	: Mathématiques I
BENILAN Philippe	: Mathématiques	LHOTE François	: Automatique
BERNARD Jean	: Chimie Physique	MANIA Jacky	: Géologie Structurale et appliquée
BIDAULT Michel	: Taxonomie expérimentale	MERIGOUX Henri	: Cristallographie et Synthèses minérales
Mme BRIDE Michèle	: Zoologie Embryologie	MIELLOU Jean-Claude	: Analyse numérique
BROQUET Paul	: Ecologie	MILLET Bernard	: Botanique
BRUCKERT Sylvain	: Ecologie végétale	MONTAGNER Hubert	: Psychophysiologie
BULABOIS Jean	: Physique Gle Optique	MOREELS Guy	: Astronomie
CAPODANNO Pierre	: Mécanique théorique	OLIVIER Marcel	: Electronique quantique
CERUTTI Ernest	: Chimie appliquée	OYTANA Claude	: Mécanique appliquée
CHALEAT Raymond	: Mécanique appliquée	PAGETTI Claude	: Corrosion et traitements de surface
CHAMBAUDET Alain	: Chimie	PARIZET Jean	: Mathématiques
CHARDON Jean-Claude	: Spectroscopie	POTIER Robert	: Physique des solides
CHAUVE Pierre	: Géologie minéralogie	RANGHEARD Yves	: Géologie
COUGNARD Jean	: Mathématiques	RIPPLINGER Jean	: Physiologie animale
DEVIN Claude	: Chimie 1er cycle	ROBERT Daniel	: Physique
DOBREMEZ Jean-François	: Biologie	ROBERT Guy	: Electrochimie
DUBOUCHET Jacques	: Physiologie végétale	ROBERT Jacques	: Mathématiques I
GALATRY Louis	: Physique moléculaire	STRICKER Christophe	: Mathématiques
GAUDEMER Yves	: Biochimie	THEOBALD Jean-Gérard	: Spectroscopie hertzienne
GIRARDET Claude	: Physique moléculaire	THIEBAUT Jean	: Petrogr. minéralogie
GOMOT Lucien	: Zoologie-Embryologie	TREHEL Michel	: Informatique
GOUARNE René	: Mathématiques	VERNEAUX Jean	: Zoologie-Embryologie
GRAS Georges	: Mathématiques	VIENOT Jean-Charles	: Physique Gle Optique
GREMILLARD Jean	: Mathématiques	VIGOUREUX Jean-Marie	: Physique
JOLICARD Georges	: Physique moléculaire	WEIL Michel	: Mathématiques
KARCHE Jean-Paul	: Pétrographie Minéralogie		
LALLEMENT Gérard	: Mécanique appliquée		

Responsable des services administratifs: M. Jean-Marie RUNGE**Professeurs des Instituts Universitaires de Technologie dont les activités de Recherche sont rattachées à la Faculté des Sciences et Techniques de Besançon****I.U.T. de Besançon**MM. GENTYL Claude : Spécialité Chimie
ROUYER Bernard : Spécialité Mécanique**I.U.T. de Belfort**KAUFFMANN Jean-Marie : Spécialité Electrotechnique
MANDRET Gérard : Spécialité Electronique
PRENEL Jean-Pierre : Spécialité Physique
STAMON Georges : Spécialité Informatique
RONDOT Daniel : Spécialité Métallurgie**ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE MICROMÉCANIQUE ET MICROTECHNIQUE****DIRECTEUR**M. le Professeur Raymond CHALEAT
Mécanique Appliquée**DIRECTEUR HONORAIRE**

M. le Professeur MESNAGE

MM. ANDRE Pierre	: Informatique Industrielle	HAUDEN Daniel	: Microélectronique
AVRAMESCO André	: Mathématiques	Mme LOSCO Lucette	: Mécanique
BESSON Raymond	: Electronique	ROQUES-CARMES	: Physico-Chimie des Matériaux
FAURE Alain	: Automatique		

Responsable des services administratifs : Madame Jocelyne HAUTON

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertziennne et d'Electronique de Besançon sous la direction du Professeur Jean-Gerard THEOBALD.

Ce m'est un devoir très agréable que de remercier vivement le Professeur THEOBALD pour les encouragements constants qu'il m'a dispensés et la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail.

Je sais gré à Monsieur le Professeur Jean BERNARD, Doyen honoraire de la Faculté des Sciences, de l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce Jury.

Que Monsieur le Professeur Jean-Claude CHARDON, qui a également accepté d'examiner mon travail, trouve ici en plus de mes remerciements, l'assurance de mon plus profond attachement.

Je tiens également à remercier Monsieur Jaques-Henri BALBI, pour sa contribution à l'étude de certains aspects théoriques des phénomènes étudiés.

Je voudrais d'autre part exprimer ma sympathie à tous mes camarades de laboratoire pour leur aide précieuse; ainsi qu'à Madame TRIPARD qui s'est chargée de la dactylographie.

MODIFICATION DE VITESSE DE REACTIONS CHIMIQUES EN PRESENCE DE RESONANCE CYCLOTRONIQUE DES ELECTRONS DU MILIEU REACTIONNEL.

INTRODUCTION

CHAPITRE I : APPAREILLAGE

I.1 - Appareil produisant la décharge.

I.2 - Appareil à faisceau moléculaire.

I.3 - Spectrographe de masse.

I.4 - Traitement du signal.

I.4.a Problème de la détection.

I.4.b Problème de la modulation.

I.4.c Description du modulateur mécanique à moteur pas à pas.

I.4.c.1 L'interface de puissance.

I.4.c.2 Le générateur de fréquences.

I.4.c.3 Logique d'arrêt ouvert.

CHAPITRE II : EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR DES REACTIONS CHIMIQUES EN PRESENCE D'UNE DECHARGE.

II.1 - Résultats expérimentaux et interprétation.

II.2 - Résonance cyclotronique d'un électron.

CHAPITRE III : RETOUR SUR LES RESONANCES HARMONIQUES.

CHAPITRE IV : EXPERIENCE DE RESONANCE CYCLOTRONIQUE AUX HYPERFREQUENCES.

IV.1 - Description de la cavité hyperfréquence.

IV.2 - Le spectromètre utilisé.

IV.3 - Expérience.

IV.4 - Autre développement de l'expérience.

CHAPITRE V : APPLICATION D'UN SYSTEME DE MODULATION MECANIQUE D'UN FAISCEAU

MOLECULAIRE :

Mesures de sections de collision de molécules.

V.1 - Principe.

V.2 - Appareillage.

V.3 - La chambre de collisions.

V.4 - Discussion de la méthode.

V.5 - Mesures.

V.5.a Etalonnage d'une jauge.

V.5.b Application à la mesure de moments multipolaires.

CONCLUSION

LISTE DES FIGURES :

- CHAPITRE I :

- 1/I. Disposition générale de l'appareil.
- 2/I. Appareil produisant la décharge.
- 3/I. Electronique associée au modulateur à moteur à courant continu.
- 4/I. Synoptique du modulateur à moteur pas à pas.
- 5/I. Principe de fonctionnement d'un moteur pas à pas.
- 6/I. Schéma de l'interface de puissance.
- 7/I. Synoptique du synthétiseur de fréquence.
- 8/I. Schéma du générateur de fréquences.
- 9/I. Notice technique du circuit 14046.
- 10/I. Schéma du bloc "Logique d'arrêt ouvert".

- CHAPITRE II :

- 1/II. Intensité du signal détecté au spectrographe de masse pour NO, N₂O, NO₂.
- 2/II. Energies liées à la molécule d'azote.
- 3/II. Emission lumineuse du milieu.

- CHAPITRE III :

- 1/III. Emission lumineuse de différents gaz.
- 2/III. Section de collision électron/molécule pour O₂, N₂.

- CHAPITRE IV :

- 1/IV. Allure du champ électromagnétique dans la cavité T.E.O.1.1.
- 2/IV. Photographie de la cavité réalisée.
- 3/IV. Spectromètre hyperfréquence à réflexion.

4/IV. Signal observé à l'oscilloscope.

5/IV. Spectromètre type R.P.E.

6/IV. Courant relevé au galvanomètre.

- CHAPITRE V :

1/V. Chambre de collision.

2/V. Courbe d'évolution de la répartition de population en fonction de la pression.

MODIFICATION DE VITESSE DE REACTIONS CHIMIQUES EN PRESENCE DE RESONANCE CYCLOTRONIQUE DES ELECTRONS DU MILIEU REACTIONNEL.

- - - - -

INTRODUCTION

Les Physico-Chimistes ont cherché de tout temps à intervenir sur la vitesse des réactions chimiques.

Un des premiers procédés à avoir été employé est l'usage de catalyseurs.

On peut également envisager de soumettre le milieu réactionnel à l'influence d'un champ extérieur électrique ou magnétique (25, 27, 28).

- Dans le cas de l'utilisation d'un champ électrique, l'influence apparaît surtout au niveau du seuil de réaction, que l'on peut ainsi modifier. Par ailleurs, le champ électrique a également pour effet d'orienter les molécules.

- Il est possible aussi d'utiliser des champs magnétiques extérieurs (35).

Un exemple typique de cette technique est la conversion Ortho-Para de l'hydrogène.

Un cas également intéressant est celui des réactions chimiques induites par une décharge électrique (1, 4, 39).

Nous nous sommes posé la question de modification de telles réactions en présence d'un champ magnétique.

Un des procédés de plus en plus rencontré est l'utilisation d'une décharge électrique hyperfréquence; nous avons donc retenu cette solution.

Pour analyser les résultats réactionnels, nous avons utilisé un spectrographe de masse. En effet, cet appareil permet d'isoler les produits et de traduire précisément leur évolution lors d'une réaction.

Enfin, nous avons utilisé la technique des faisceaux moléculaires pour affiner encore l'analyse.

Notre étude a porté sur les gaz de l'air. L'application d'un champ magnétique a très vite montré qu'il existait une relation entre la valeur du champ magnétique B et la pulsation du champ électrique hyperfréquence ω .

Comme nous pourrions le détailler par la suite, l'expérience montre que la réaction est accélérée par la résonance cyclotronique des électrons dans le plasma.

Dans ce travail, nous commencerons donc par décrire l'appareil produisant la décharge, le générateur de jet moléculaire et l'analyse sélective de ce dernier au moyen d'un spectrographe de masse. Nous décrirons également un système de modulation mécanique du faisceau que nous avons dû réaliser.

Nous donnerons ensuite, dans le deuxième chapitre, les résultats expérimentaux ainsi qu'une tentative d'interprétation théorique des phénomènes observés.

Les expériences que nous avons réalisées nous ont montré qu'en plus de la résonance cyclotronique vraie des électrons lorsque $\omega = \frac{eB}{m}$, il se produisait également des résonances à caractères harmoniques en particulier si $\omega = \frac{3eB}{m}, \frac{5eB}{m}, \frac{2eB}{m}$. Nous reviendrons sur ce phénomène dans le chapitre III.

Dans le chapitre IV, nous décrirons une expérience de résonance cyclotronique dans le domaine de fréquence de la bande X.

Nous décrirons également la cavité que nous avons dû réaliser à cette fin.

Beaucoup, parmi les expériences décrites ici, nécessitent la connaissance précise des pressions pour laquelle un étalonnage soigneux des jauges est indispensable.

Ceci nous amènera, dans le chapitre V, à décrire une méthode originale pour cette opération.

CHAPITRE I : APPAREILLAGE

La disposition générale de l'appareil est donnée figure 1/I.

La réaction chimique est induite par le champ électrique hyperfréquence dans un tube en pyrex traversant une cavité alimentée par un générateur à magnétron. La cavité est placée dans le champ magnétique de l'électro-aimant. Le détail de ce dispositif est donné plus loin. Les produits de la réaction sont alors prélevés par un tube capillaire qui débouche dans la source de l'appareil à jet^(18,19,20) moléculaire. Le faisceau ainsi formé peut être concentré sur l'axe du système par deux focaliseurs électrostatiques qui encadrent le dispositif de modulation mécanique du faisceau. Ce dispositif fera également l'objet d'une description plus complète. Enfin les produits de la réaction parviennent à la tête d'analyse de spectrographe de masse où ils peuvent être examinés de façon sélective.

L'extraction du signal utile du bruit de l'ensemble du système nécessite l'emploi d'un amplificateur à détection synchrone.

I.1 - Appareil produisant la décharge. (figure 2/I.)

La décharge est produite dans un tube en pyrex à paroi mince qui traverse la cavité hyperfréquence. Le gaz (ici de l'air) est admis dans le tube par une vanne à aiguille permettant de régler la pression avec précision.

Une alimentation à courant réglable permet de faire varier le champ magnétique B produit par l'électro-aimant dont les pièces polaires ont été percées pour permettre le passage du tube.

Le tube capillaire qui prélève les produits de la réaction a également pour rôle "d'adapter" les pressions qui sont très différentes entre le tube en pyrex et l'appareil à faisceau moléculaire.

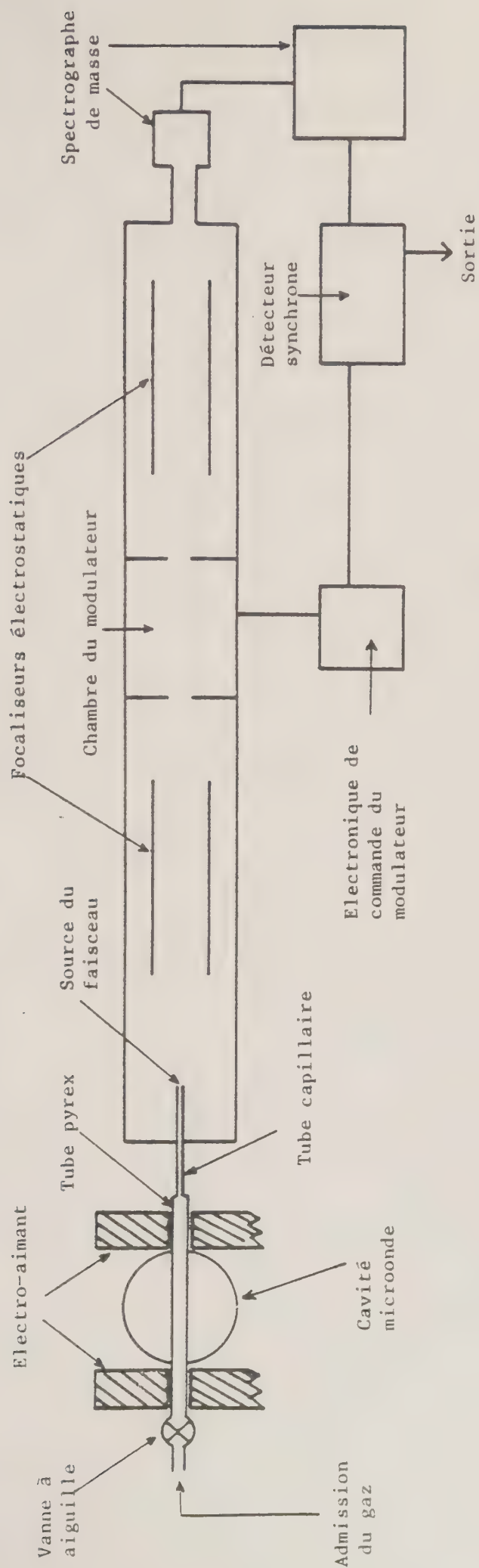


Figure 1/I. Disposition générale de l'appareil

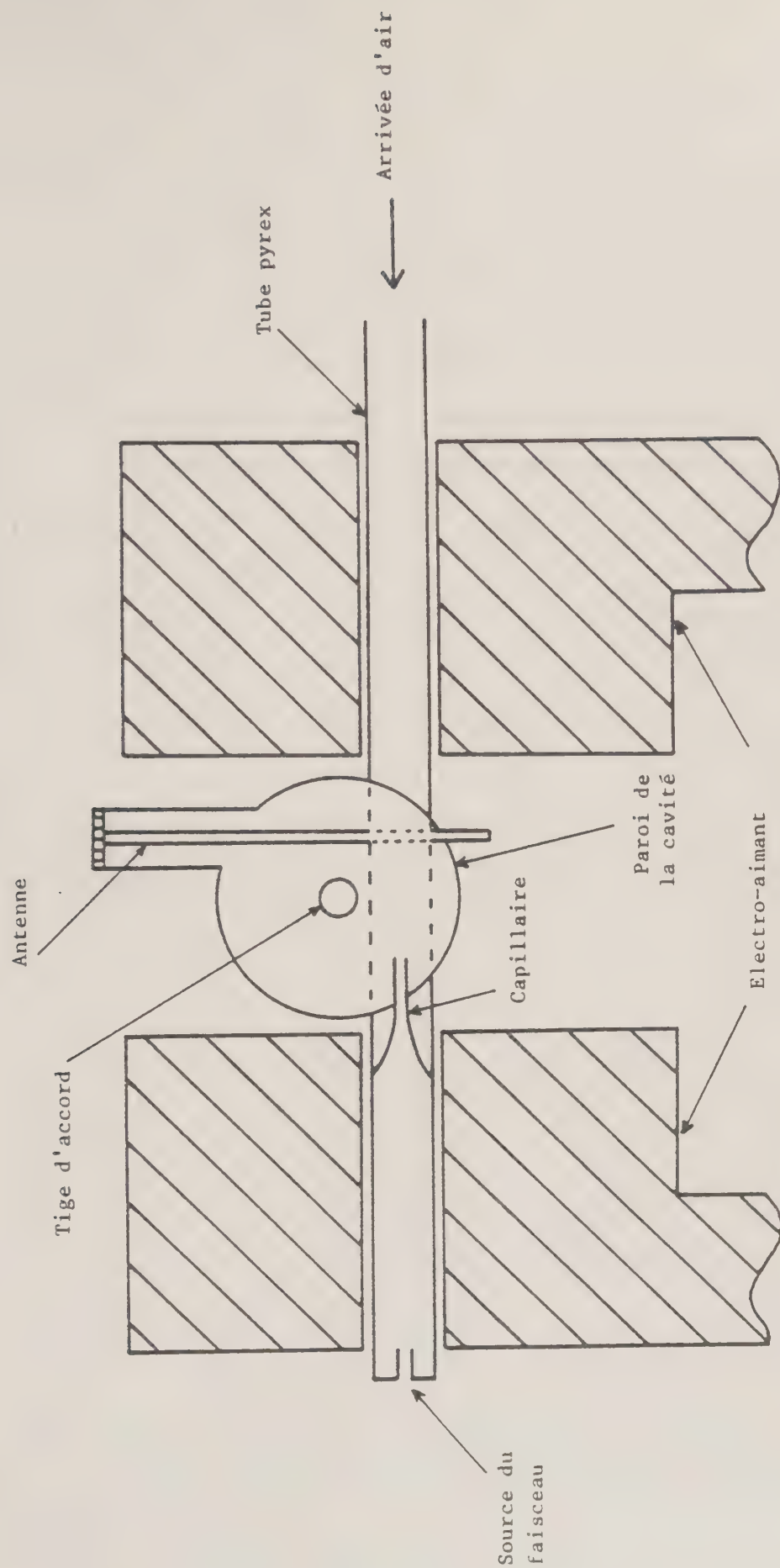


Figure 2/I, Appareil produisant la décharge

En effet, alors que l'expérience nous a montré qu'il était nécessaire de maintenir une pression d'environ 0,1 mm Hg dans le tube pour obtenir l'ionisation, l'appareil à jet moléculaire doit, pour sa part, fonctionner à une pression voisine de 10^{-6} mm de Hg. Seul un tube très fin permet de satisfaire à cette double exigence.

La cavité hyperfréquence s'accorde par un piston réglable ou tige d'accord. Toutefois, cette cavité est du type faible surtension ⁽¹²⁾. En effet, en régime de décharge, la cavité ne peut jamais être parfaitement accordée et il est nécessaire de s'entourer de quelques précautions pour ne pas endommager le magnétron du générateur à micro-ondes. Pour minimiser l'influence néfaste du taux d'ondes stationnaires important dû à la désadaptation de la cavité, sur la durée de vie du magnétron, il est indispensable d'insérer entre la cavité et le générateur une longueur suffisante (1 à 3 m) de câble coaxial à pertes. L'inconvénient majeur est que le câble coaxial dissipe la plus grande partie de l'énergie hyperfréquence ($\approx 75\%$) et la puissance du générateur devra donc être confortable (200 W dans notre cas) ⁽¹⁰⁾.

Le couplage entre le coaxial et la cavité se fait par une antenne prolongeant l'âme du coaxial et plongeant dans la cavité.

Le champ électrique hyperfréquence qu'on obtient de cette façon a, dans la cavité, une amplitude d'environ 10 v/cm. Sa fréquence exacte est de 2450 MHz.

Les réglages de puissance hyperfréquence et de pression dans le tube permettent de limiter le plasma obtenu aux dimensions de la cavité et le débit du jet est maintenu faible : environ 10^{13} molécules par seconde.

I.2 - Appareil à faisceau moléculaire.

L'appareil à faisceau moléculaire utilisé est tout d'abord un appareil à vide élevé. En effet, la pression dans l'enceinte de plusieurs dizaines de litres ne doit pas dépasser 10^{-6} mm de Hg.

Le groupe de pompage associé à l'enceinte est composé de deux étages de pompes : une pompe primaire à palettes de conception classique, et une pompe secondaire turbo-moléculaire.

La pompe turbo-moléculaire présente l'avantage d'assurer à la fois un débit de pompage important et un vide propre exempt des traces d'huile que l'on retrouve inmanquablement lorsqu'on utilise des pompes secondaires à grand débit plus répandues comme les pompes à diffusion d'huile. L'extrême sensibilité à la pollution (en particulier par les molécules lourdes) de la tête d'analyse du spectrographe de masse justifie amplement le choix de ce groupe de pompage. La qualité du vide à l'intérieur de l'enceinte est encore améliorée par la présence de pièges cryogéniques que l'on remplit d'azote liquide.

Le faisceau moléculaire peut être concentré sur l'axe du système par des focaliseurs électrostatiques composés de huit barres longitudinales entourant le faisceau, alternativement portées au potentiel de la masse et de la haute tension.

La haute tension fournie par un générateur électrostatique ou tension de focalisation est d'environ 10 KV.

I.3 - Spectrographe de masse :

Le spectrographe de masse utilisé se compose : (33)
d'une chambre d'ionisation
d'un filtre quadripolaire
et d'un multiplicateur d'électrons.

Un faible pourcentage des atomes ou des molécules de la substance à analyser est ionisé par un bombardement électronique dans la chambre d'ionisation.

L'émission électronique est produite par un filament chauffant.

Les ions ainsi formés sont extraits de la chambre d'ionisation par une différence de potentiel de quelques dizaines de volts, puis ils sont focalisés en un faisceau ionique qui pénètre dans le filtre quadripolaire où il sera filtré en fonction du rapport m/e des ions.

La séparation des particules selon leur rapport masse/charge est réalisée par une combinaison judicieuse de champs électriques variant dans le temps.

On sait en effet que deux particules ayant des rapports masse/charge différents suivront, dans un champ électrique qui ne varie pas dans le temps, la même trajectoire, mais que leurs vitesses seront différentes.

On comprend donc que des trajectoires différentes pourront être obtenues si le champ électrique varie dans le temps.

Le principe de base de l'analyseur quadripôle consiste à utiliser un champ électrique tel que, lorsqu'un faisceau de particules est introduit dans ce champ, les particules qui sont dans une certaine bande de rapports masse/charge convergent vers l'axe alors que les trajectoires des autres particules s'en éloignent.

Les ions qui parviennent à traverser le filtre quadripolaire bombardent la première dynode du multiplicateur d'électrons dont le courant de sortie est ainsi proportionnel au nombre d'atomes et de molécules ionisés.

On peut alors visualiser directement le spectre de masse sur l'écran d'un oscilloscope dont le balayage est le même que celui du filtre. Dans le cas de mesures entachées de bruit, on utilisera, à

la sortie du spectrographe de masse, un amplificateur à détection synchrone.

I.4 - Traitement du signal

I.4.a - Problème de la détection

Dans la plupart des cas, lors d'une caractérisation de faisceau moléculaire, le signal électrique issu du détecteur (spectrographe de masse ou jauge à ionisation) est fortement entaché de bruit.

Il est donc nécessaire de mettre en oeuvre une méthode d'extraction de signal du bruit pour assurer la reproductibilité des mesures effectuées.

Trois systèmes sont couramment employés pour extraire le signal du bruit :

- Les moyennneurs numériques - Analyseurs multicanaux ou systèmes informatisés de saisie de données.
- Les moyennneurs analogiques ou échantillonneurs intégrateurs, type "Boxcar averagers" qui fonctionnent suivant le même principe que les numériques mais où l'information est stockée sous forme analogique dans une multitude de cellules d'intégrateurs.
- Les amplificateurs à détection synchrone.

C'est cette dernière solution que nous avons retenue.

Le principe de fonctionnement d'un amplificateur à détection synchrone est le suivant :

On dispose d'abord un système permettant la modulation en tout ou rien du signal utile.

Dans notre cas il faudra agir sur le faisceau moléculaire lui-même.

A la sortie du détecteur (spectrographe de masse) le signal entaché de bruit est examiné à travers une "fenêtre" effectuant une nouvelle modulation en tout ou rien à la même fréquence que la précédente.

La phase relative de ces deux signaux de modulation est ajustable pour tenir compte de la somme des temps de réponses du système. Le bruit s'élimine alors par intégration.

Cette méthode, complètement analogique, est assez simple à utiliser mais nécessite par principe la mise en oeuvre d'un système de modulation.

I.4.b - Problème de la modulation

La modulation d'un faisceau moléculaire dans le but d'utiliser un amplificateur à détection synchrone pour extraire le signal du bruit n'est pas une chose nouvelle au laboratoire.

Cette technique est en effet utilisée depuis de nombreuses années.

Toutefois, les modulations utilisées jusqu'ici étaient du type spectroscopique (Stark ou modulation du champ irradiant une transition) et agissaient sur la population d'un état quantique donné des molécules constituant le faisceau.

Pour des expériences ne présentant pas un caractère spectroscopique (ce qui est le cas ici) il est nécessaire de prévoir un dispositif assurant la modulation de la totalité du faisceau.

La solution, qui a été proposée par J.C.LABRUNE au laboratoire (18) est d'utiliser un dispositif mécanique.

Nous avons donc d'abord réalisé un premier système modulateur mécanique de faisceau moléculaire utilisant un obturateur solidaire de l'arbre d'un moteur à courant continu. Le réglage de la fréquence de modulation était obtenu en jouant sur l'alimentation du moteur, et une détection opto-électronique du mouvement des pales de l'obturateur servait de référence à l'amplificateur à détection synchrone (voir figure 3/I).

Ce dispositif, quoique efficace, a laissé apparaître à l'utilisation deux défauts :

- d'une part un phénomène de dérive assez important de la fréquence de modulation (dû en grande partie aux mauvaises conditions de fonctionnement de l'ensemble moteur-réducteur dans le vide).

Cette dérive est gênante dans la mesure où elle empêche de travailler avec un coefficient de qualité Q élevé sur l'entrée accordée de l'amplificateur à détection synchrone, ce qui assurerait pourtant une plus grande efficacité à la détection.

- D'autre part l'impossibilité d'avoir la certitude d'arrêter l'obturateur dans la position où il libère complètement le passage du faisceau moléculaire, ce qui s'est avéré très désagréable dans les phases de mise en route du dispositif expérimental.

Nous avons donc tenté de remédier à ces deux défauts en construisant un second modulateur mécanique semblable au précédent mais dont l'obturateur est cette fois entraîné par un moteur à commande angulaire (moteur pas à pas).

Au prix d'une électronique de commande nettement plus conséquente, les deux défauts cités ont alors disparu.

(Réglage fin) (Réglage grossier)

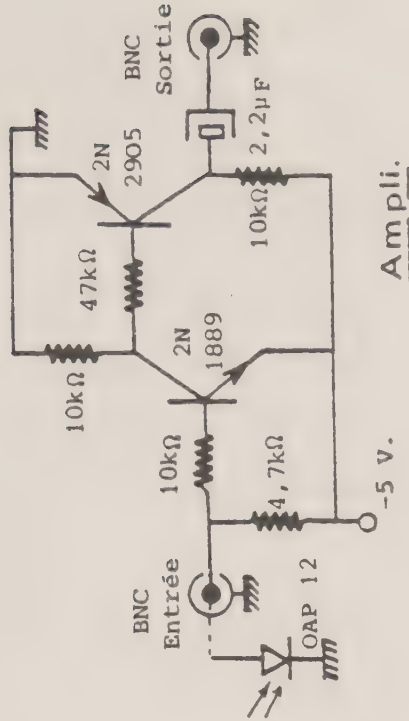
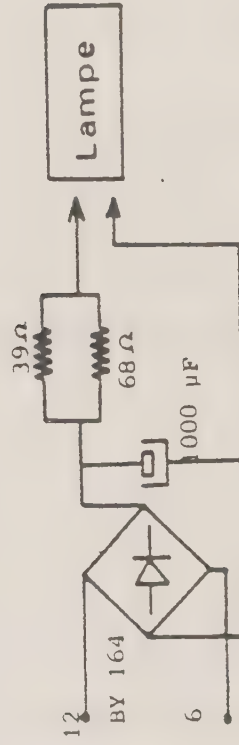
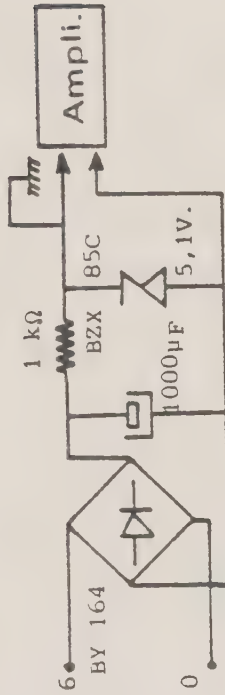
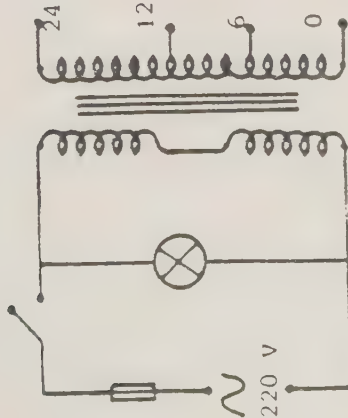
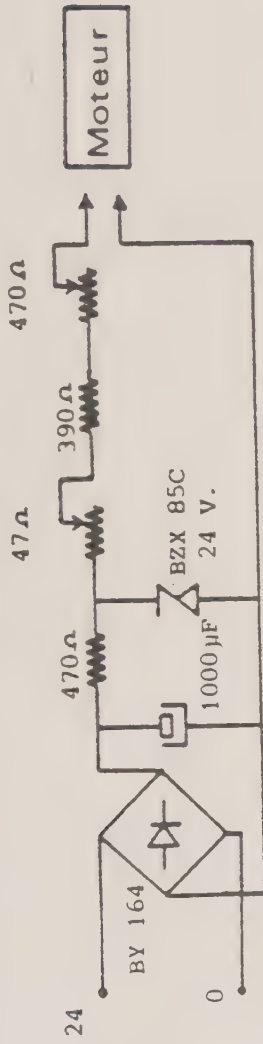


Figure 3/I. Electronique associée au modulateur à moteur à courant continu

*I.4.c - Description du modulateur mécanique à
moteur pas à pas.*

Voir synoptique (figure 4/I).

L'obturateur multiples assurant le hachage du faisceau moléculaire est solidaire de l'arbre du moteur pas à pas.

Le moteur utilisé ici est un Portescap P⁵⁰.

Le principe de fonctionnement d'un tel moteur est illustré par le dessin 5/I.

L'électronique de commande du moteur doit être adaptée aux deux modes de fonctionnement suivants :

1°/ Hachage du faisceau

- La fréquence de hachage doit être la plus stable possible;
De plus cette fréquence doit être réglable.

2°/ Arrêt de l'obturateur en position ouvert.

- L'obturateur arrêté doit complètement libérer le passage du faisceau moléculaire.

Pour satisfaire à ces exigences, la réalisation électronique comporte 3 blocs fonctionnels :

- Une interface de puissance alimentant le moteur lui-même.
- Un générateur de fréquences permettant le mode hachage.
- Un ensemble "logique d'arrêt ouvert" permettant le positionnement de l'obturateur.

I.4.c.1 : L'interface de puissance.

Voir schéma (figure 6/I).

- L'interface de puissance est composée de deux circuits intégrés spécifiques :

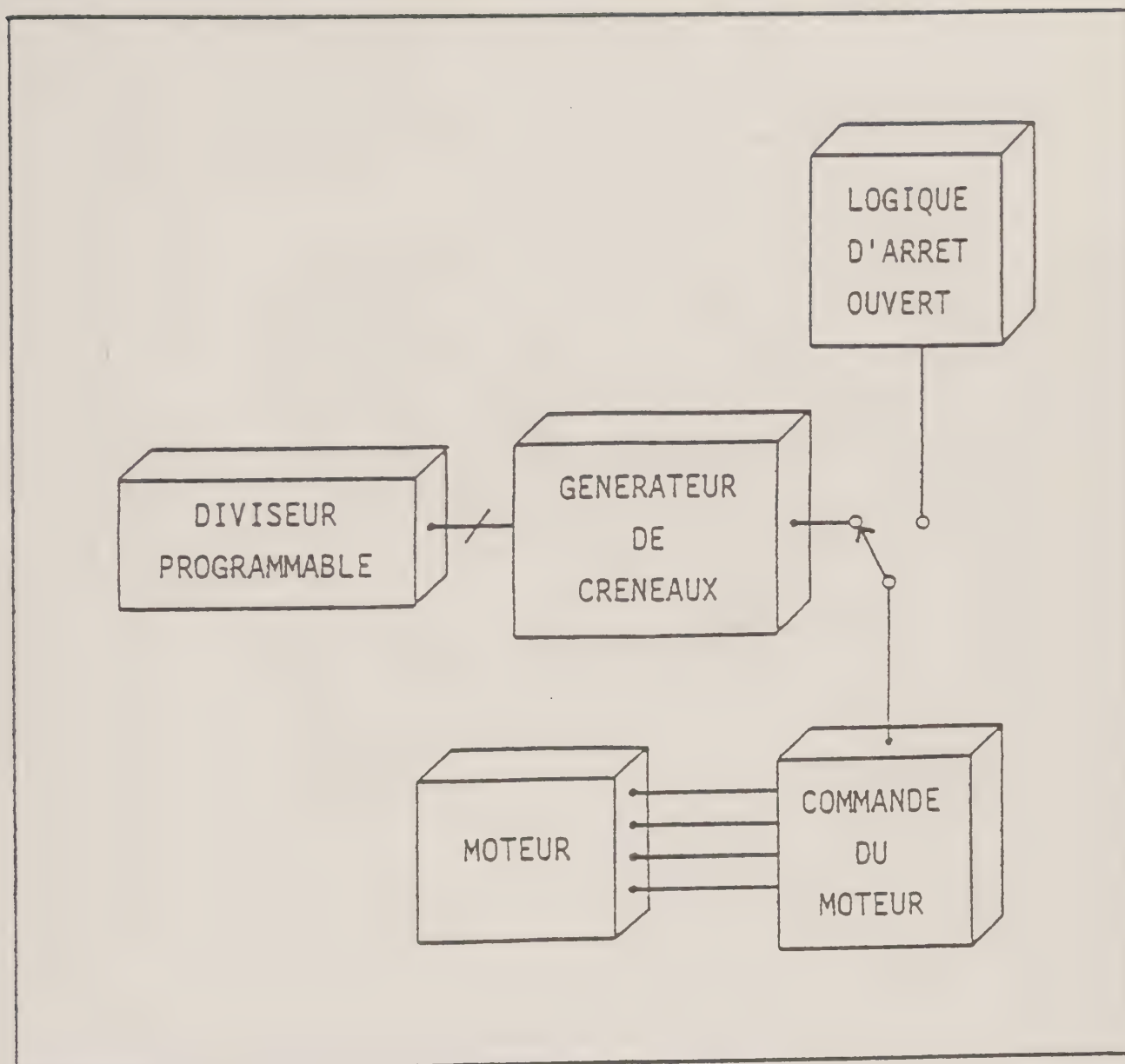


Figure 4/I. Synoptique du modulateur à moteur pas à pas

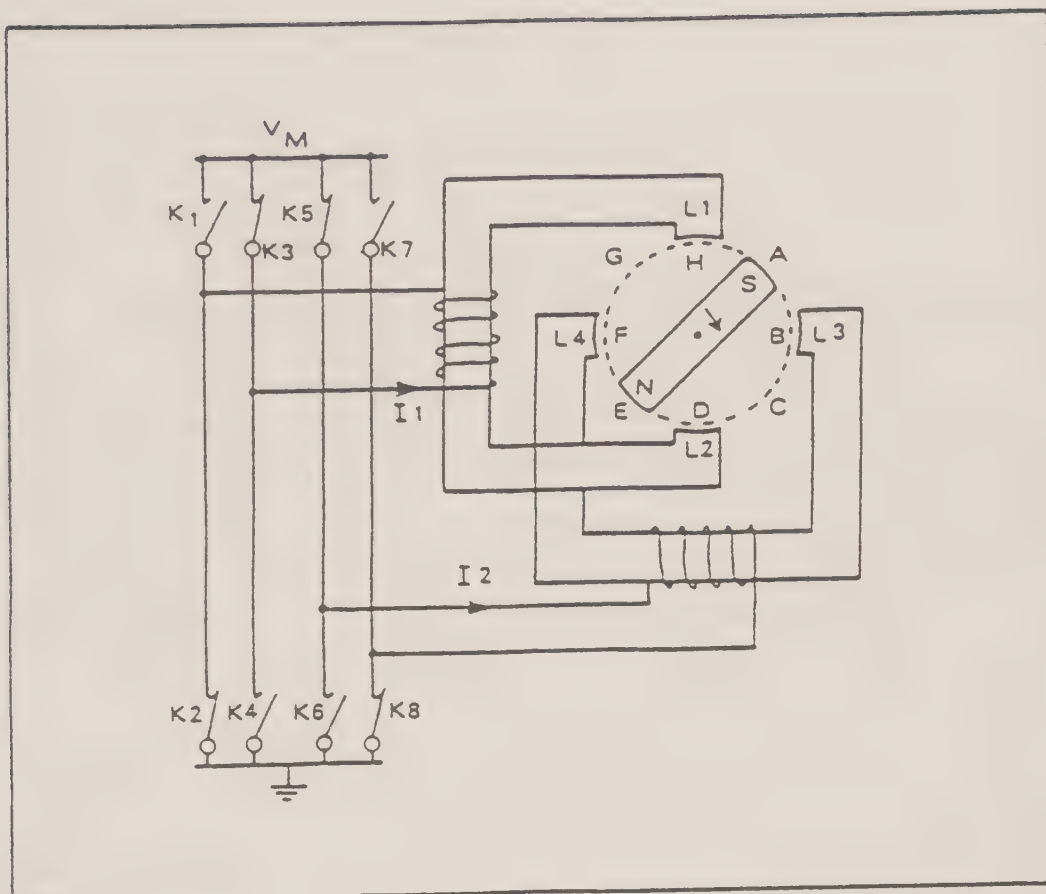


Figure 5/I. Principe de fonctionnement d'un moteur pas à pas

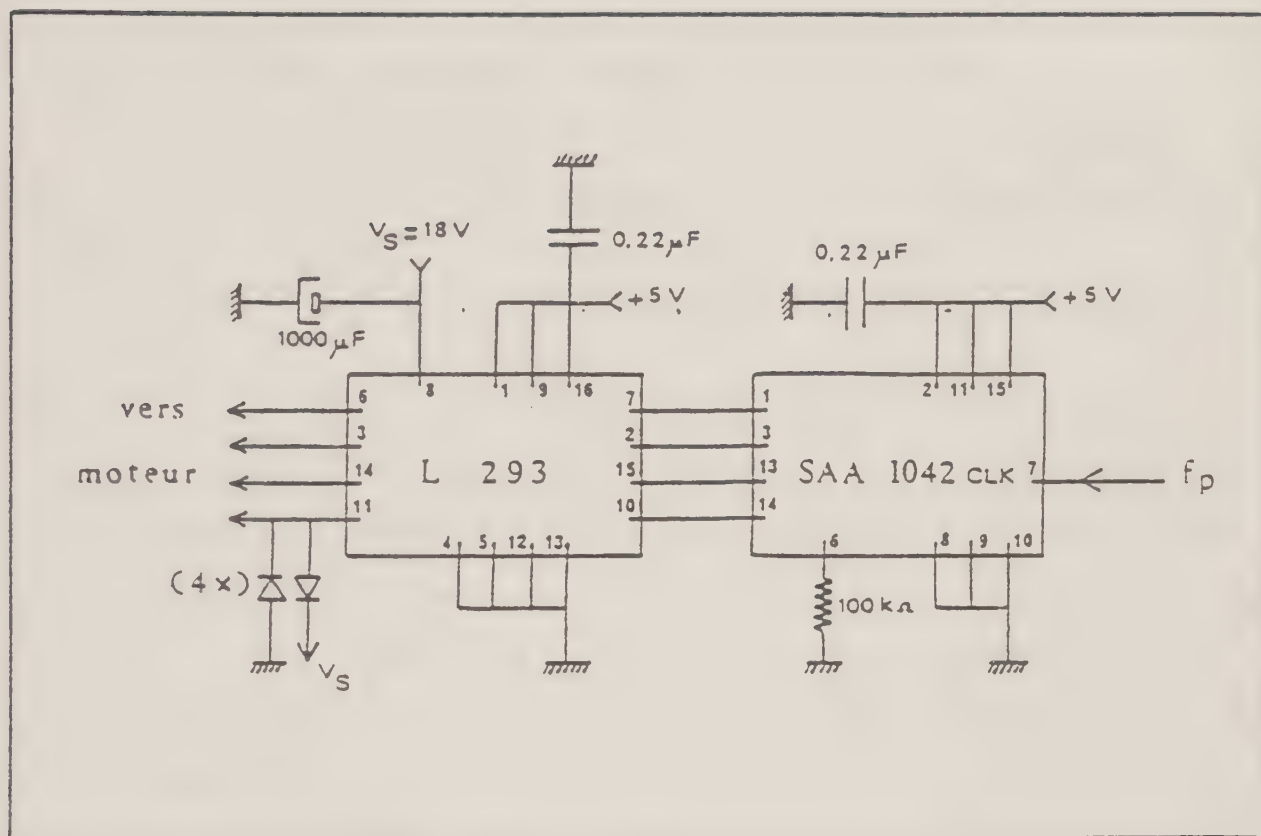


Figure 6/I. Schéma de l'interface de puissance.

Le premier est un SAA 1042 Motorola générateur de séquence pour moteur pas à pas. Ce circuit assure toutes les fonctions nécessaires au pilotage du moteur; il suffit de lui fournir un signal rectangulaire d'horloge à la fréquence désirée.

Toutefois, la sortie du SAA 1042 n'est pas suffisamment puissante pour attaquer directement le moteur que nous utilisons.

Le SAA 1042 est donc suivi d'un quadruple interrupteur de puissance L 293 SGS auquel le moteur peut être directement connecté.

I.4.c.2 : Le générateur de fréquence.

Le générateur de fréquence est utilisé dans le mode hachage du faisceau (rotation de l'obturateur); il doit fournir à l'interface de puissance un signal rectangulaire dont les caractéristiques influencent directement la qualité de la modulation obtenue.

Remarquons que la fréquence de sortie du générateur ou fréquence de pilotage F_p est reliée à la fréquence de modulation ou de hachage F_h par la relation $F_h = \frac{F_p \times A}{N_p}$ où A = Nombre de pales de l'obturateur.

N_p = Nombre de pas du moteur.

Le moteur Portescap P 50 retenu ici possède 100 pas/tour.

Pour des raisons d'équilibrage, l'obturateur doit posséder au moins deux pales. De plus un compromis doit être trouvé entre la fréquence maximale de hachage possible, obtenue quand le nombre de pales de l'obturateur augmente, et le minimum de résolution requis pour le positionnement convenable de l'obturateur, d'autant moins critique que le nombre de pales est petit. L'expérience nous a montré qu'un obturateur à 4 pales était satisfaisant.

On aura donc : $F_h = \frac{F_p \times 4}{100}$

$F_p = 25 F_h$.

La gamme de fréquences à couvrir pour le hachage du faisceau (F_h) a été choisie de 1 Hz à 30 Hz environ, ce qui correspond à une fréquence de pilotage F_p variant de 25 Hz à 750 Hz au moins.

Nous avons choisi pour résolution la même que celle du filtre d'entrée de l'amplificateur à détection synchrone que nous utilisons, soit 0,1 Hz sur la fréquence de hachage.

Le générateur de fréquence doit donc fournir un signal rectangulaire (F_p) variant de 25 Hz à 750 Hz, par pas de 2,5 Hz. La fréquence doit être parfaitement connue et la plus stable possible.

Une bonne solution consiste à utiliser un synthétiseur de fréquence (voir synoptique figure 7/I).

Nous avons réalisé un tel synthétiseur autour d'une boucle à verrouillage de phase 14046 (Voir schéma figure 8/I).

Le circuit 14046 comporte l'oscillateur commandé en tension (VCO) ainsi que deux comparateurs de phases Cp_1 et Cp_2 . L'utilisation simultanée des deux comparateurs permet d'adjoindre à la boucle une logique (utilisant le circuit 14001) d'indication de verrouillage qui permet de s'assurer que l'on n'est pas sorti de la plage de fréquences autorisée.

Les composants passifs extérieurs au 14046 permettent le réglage du VCO et la réalisation du filtre passe bas.

La détermination des composants en fonction des critères de fonctionnement retenus a été guidée par la notice technique du 14046 reproduite figure 9/I (31).

De plus, un diviseur programmable à 3 digits, bâti autour de compteurs décompteurs prépositionnables 14029 utilisés dans le mode synchrone, permet d'afficher la fréquence de fonctionnement désirée, par l'intermédiaire de 3 roues codeuses.

La fréquence de référence est fournie à la boucle par un circuit d'horloge utilisant un oscillateur à quartz Pierce à 3,2768 MHz

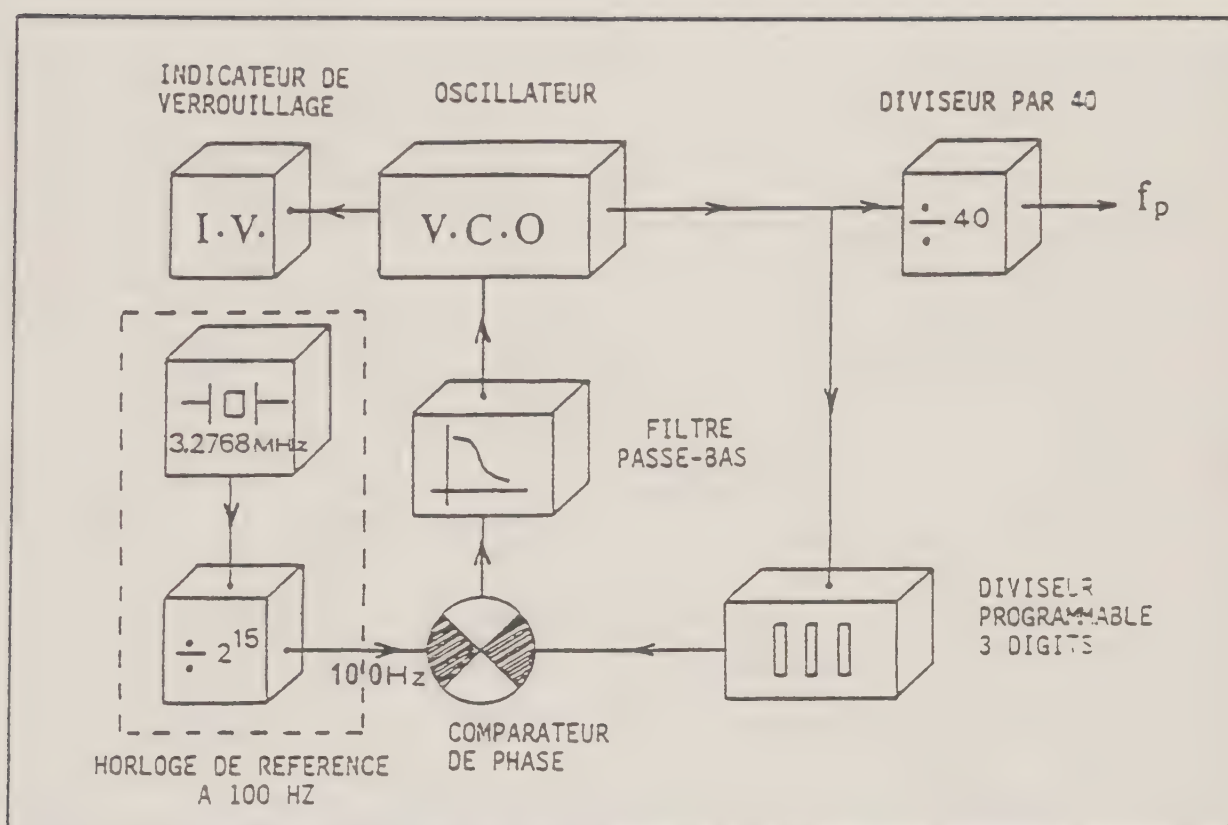


Figure 7/I. Synoptique du synthétiseur de fréquence.

OSCILLATEUR A QUARTZ PIERCE

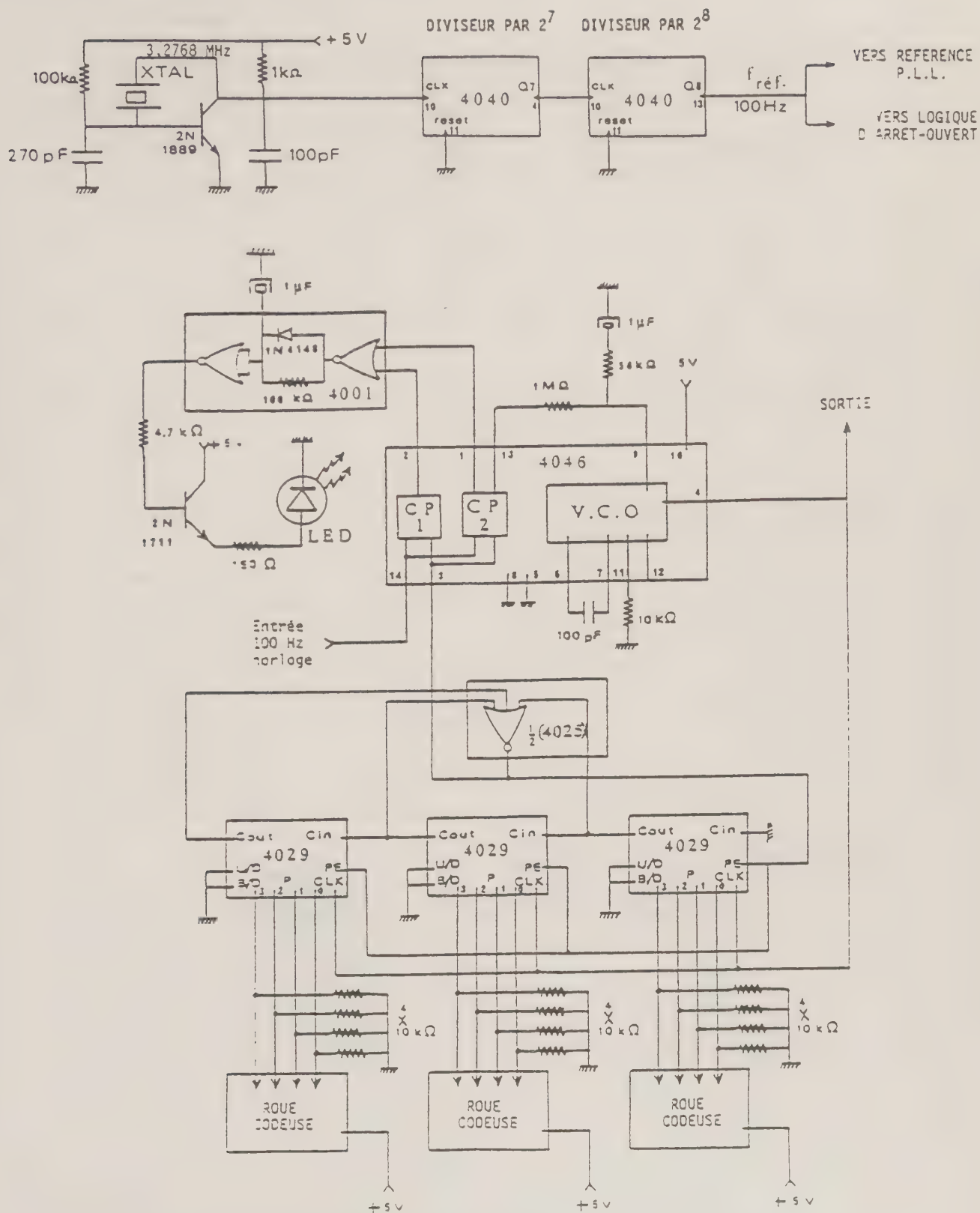
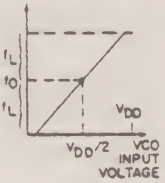
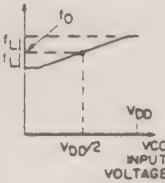
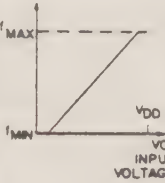
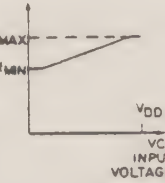


Figure 8/I. Schéma du générateur de fréquence.

DESIGN FORMULAS

These formulas are a guide for design of external components in a COS/MOS Phase-Locked Loop system. For example, to obtain the exact center frequency R_1 or R_2 should be an adjustable resistor ($R_1 \geq 10\text{ k}\Omega$, $R_2 \geq 10\text{ k}\Omega$, $R_3 \geq 10\text{ k}\Omega$, $C_1 \geq 50\text{ pF}$). Refer to figure 2 for VCO conversion gain values (K_1). Frequency values are in kHz, resistance values are in $\text{k}\Omega$, and capacitance values are in μF .

CHARACTERISTICS	USING PHASE COMPARATOR I		USING PHASE COMPARATOR II	
	VCO WITHOUT OFFSET $R_2 = \infty$	VCO WITH OFFSET	VCO WITHOUT OFFSET $R_2 = \infty$	VCO WITH OFFSET
VCO Frequency				
Resistor R_1 and R_2 Approximations	$R_1 = \frac{K_1}{f_0 C_1}$	$R_1 = \frac{K_1}{(f_0 - f_L) C_1}$ $R_2 = \frac{2K_1}{f_L C_1}$	$R_1 = \frac{2K_1}{f_{\text{max}} C_1}$	$R_1 = \frac{2K_1}{(f_{\text{max}} - f_{\text{min}}) C_1}$ $R_2 = \frac{2K_1}{f_{\text{min}} C_1}$
Center Frequency, f_0	$f_0 = \frac{K_1}{R_1 C_1}$	$f_0 = \frac{K_1}{R_1 C_1} + \frac{2K_1}{R_2 C_1}$	Not applicable - for no signal input VCO is adjusted to lowest possible comparator frequency	
Frequency Lock Range, f_L	$f_L \leq f_0$	$f_L \leq \frac{1}{1 + 2 \frac{R_1}{R_2}} \cdot f_0$	$f_L = \text{full VCO frequency range}$	
Frequency Capture Range, f_C (see Fig. 3)	$f_C \leq f_L$ $f_C \approx \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\pi f_L}{R_2 C_2}}$		$f_C = f_L$	
Phase Angle between Signal and Comparator	90° at center frequency (f_0), approximating 0° and 180° at ends of lock range (f_L)		Always 0° in-lock	
Locks on Harmonics of Center Frequency	Yes		No	
Signal Input Noise Rejection	High		Low	

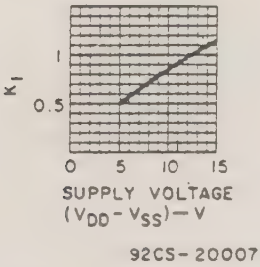


Fig. 2—Typical K_1 vs. supply voltage characteristics.

Frequency capture range (f_C) and lock-in speed can be improved by using a two-pole low-pass filter instead of the low-pass filter shown in Fig. 1. (See F. Gardner "Phase Lock Techniques", Wiley, New York, 1966).

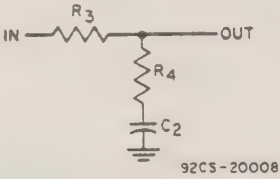


Fig. 3—Two-pole low-pass filter.

Figure 9/I. Notice technique du circuit 14046.

suivi d'une cascade de 15 étages de diviseurs binaires.

La fréquence de référence de 100 Hz ainsi obtenue correspond à la plus petite variation de fréquence possible du VCO. Nous atteindrons donc la résolution nécessaire sur F_p (2,5 Hz) en disposant à la sortie du VCO un diviseur par 40 dont le rôle est également d'améliorer la pureté spectrale de F_p .

La fréquence de fonctionnement du VCO devra donc couvrir la gamme 1 KHz à 30 KHz au moins ($F_p \times 40$).

I.4.c.₃ : Logique d'arrêt ouvert (figure 10/I).

Le rôle de cette platine est d'assurer l'arrêt de l'obturateur multiples dans une position où il libère complètement le passage du faisceau moléculaire.

Le principe de fonctionnement est le suivant :

Le passage de l'obturateur par une position précise est repérée par un capteur opto-électronique (fourche optique).

Le capteur est disposé de façon à ce que les coupures du faisceau moléculaire et du pinceau lumineux soient synchrones.

Le signal issu du capteur est mis en forme par un trigger de Shmitt 14093 et peut alors servir d'une part de référence à l'amplificateur à détection synchrone, d'autre part de qualificateur de position de l'obturateur.

A partir de cette position qualifiée, on pourra arrêter l'obturateur dans la position désirée en comptant le nombre de cycles d'horloges F_p à appliquer à l'interface de puissance avant d'imposer l'arrêt du moteur par l'interruption de F_p .

Ce comptage est assuré par le 14029 (2) alors que l'aiguillage des différents signaux est assuré par le circuit 14053.

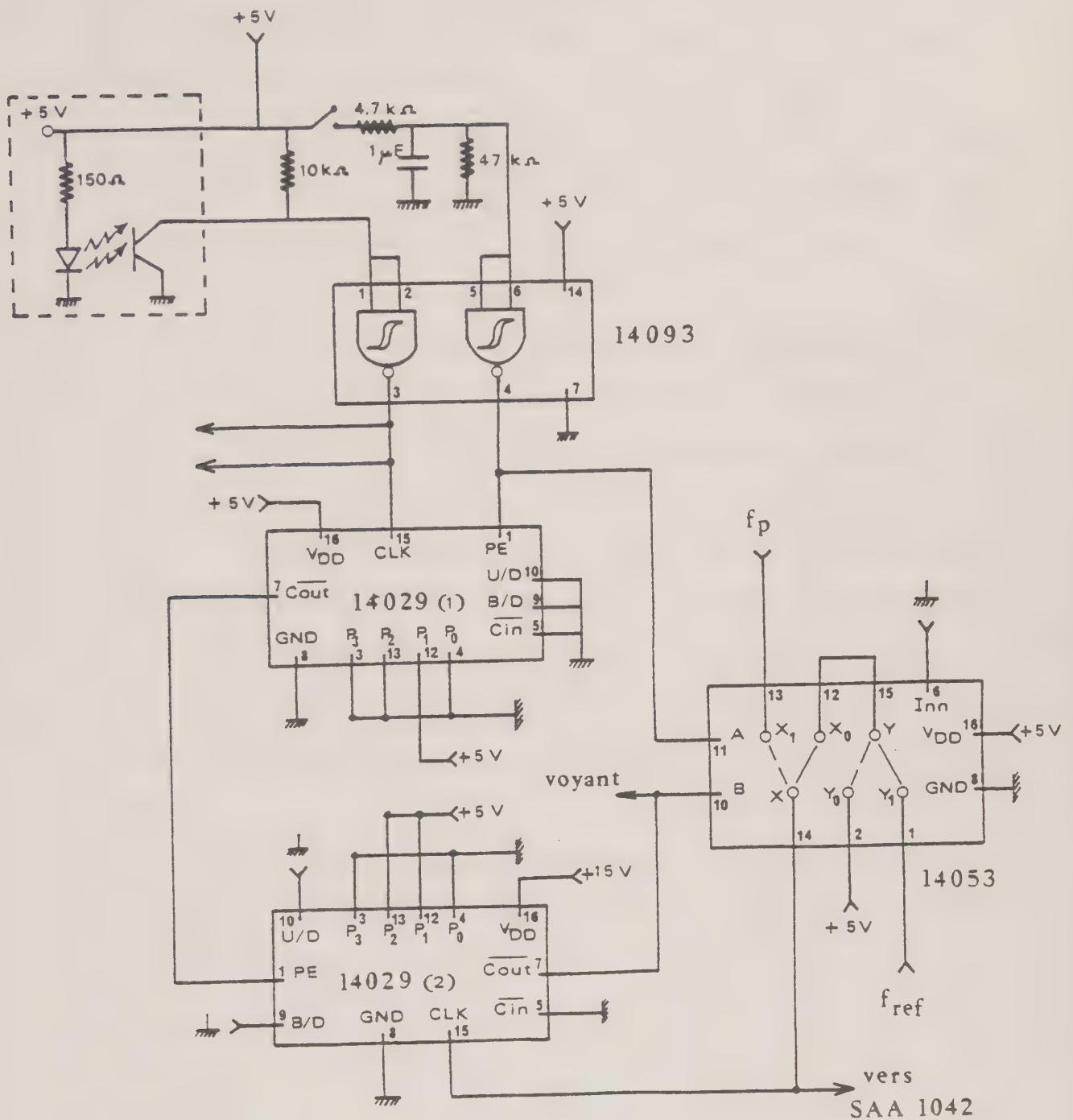


Figure 10/I. Schéma du Bloc "Logique d'arrêt ouvert"

Toutefois le résultat espéré n'est obtenu que si la fréquence de pilotage F_p est suffisamment basse pour assurer le fonctionnement du moteur en régime start/stop (aucune perte de pas n'est à craindre). La fréquence de pilotage F_p étant variable et pouvant amener le moteur à fonctionner en régime synchrone (impossibilité d'arrêter le moteur sans perte de pas), il a été nécessaire d'inclure dans le protocole d'arrêt du moteur une phase de ralentissement. Cette fonction est confiée au 14029 (1) dont le rôle est le suivant :

- Lors d'une demande d'arrêt ouvert (Interrupteur D.A.O. sur la face avant de l'appareil), la première opération effectuée par la logique d'arrêt ouvert est de piloter l'interface de puissance non plus avec F_p variable, mais avec F_{ref} (fréquence basse, fixe de 100 Hz).

Le 14029 (1) compte alors deux périodes de hachage complètes permettant le ralentissement du moteur et son retour en régime start/stop (à 100 Hz) quelle que soit F_p .

Au terme de ces deux périodes, le 14029 (2) compte le nombre de pas à appliquer au moteur avant d'imposer l'arrêt dans la position requise.

Le compteur de ralentissement permet d'obtenir l'arrêt ouvert par simple action sur l'interrupteur de demande quelle que soit la fréquence affichée.

CHAPITRE II : EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR DES REACTIONS CHIMIQUES EN PRESENCE D'UNE DECHARGE.

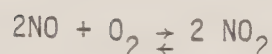
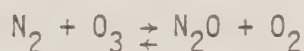
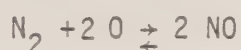
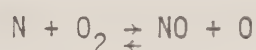
II.1 - Résultats expérimentaux et interprétation.⁽³⁾

Les réactions étudiées sont l'effet d'une décharge électrique hyperfréquence créant un plasma dans de l'air raréfié.

L'électroaimant est disposé de façon à pouvoir soumettre le plasma à un champ magnétique variable.

Parmi les réactions chimiques engendrées par la décharge électrique, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à celles qui font apparaître des oxydes de l'azote.

Nous pouvons citer : (5, 11, 32, 34, 36)



L'utilisation d'un spectrographe de masse comme détecteur moléculaire sélectif nous permet de mesurer l'évolution des différents produits en fonction du champ magnétique variable appliqué au plasma.

Il faut toutefois noter que les mesures réalisées sont relatives. En effet, le spectrographe de masse ne présente pas la même sensibilité pour des molécules d'espèces différentes. D'autre part, il est physiquement très difficile d'effectuer l'analyse des produits dans le volume même où a lieu la réaction et on peut alors envisager que les produits peuvent évoluer.

Une des façons les plus simples de minimiser les interactions entre molécules qui produisent ces évolutions est de former un faisceau moléculaire. Des recombinaisons peuvent encore avoir lieu

avant que les molécules ne quittent la chambre à plasma.

Nous comptons tenter d'améliorer ce point par la suite.

Nous avons tracé les courbes donnant les variations de NO , NO_2 et N_2O en fonction du champ magnétique. (Figure 1/II).

Nous voyons que nous obtenons des résultats plus marqués pour NO_2 et N_2O que pour NO . Mais les variations relevées suivent des évolutions parallèles.

Pour les faibles valeurs de B , on assiste d'abord à un ralentissement de la réaction traduit par une diminution de la quantité de produit formé. Puis la quantité détectée augmente pour atteindre un maximum au voisinage de 0,1 Tesla. Au delà de ce maximum les courbes chutent assez rapidement.

Nous pouvons interpréter ces résultats en les reliant au phénomène de résonance cyclotronique des électrons du plasma.

Les réactions observées dans une décharge font intervenir, au moins en partie, l'ionisation des gaz de l'air.

Soumis à un champ magnétique, les ions et les électrons produits par la décharge décrivent alors des trajectoires circulaires ou hélicoïdales et acquièrent un moment magnétique (toujours négatif) :

$$|M| = \frac{\pi a^2 q \omega}{2\pi}$$

où a est le rayon de la trajectoire

q est la charge de la particule

ω est la pulsation de rotation.

La vitesse v est donnée par

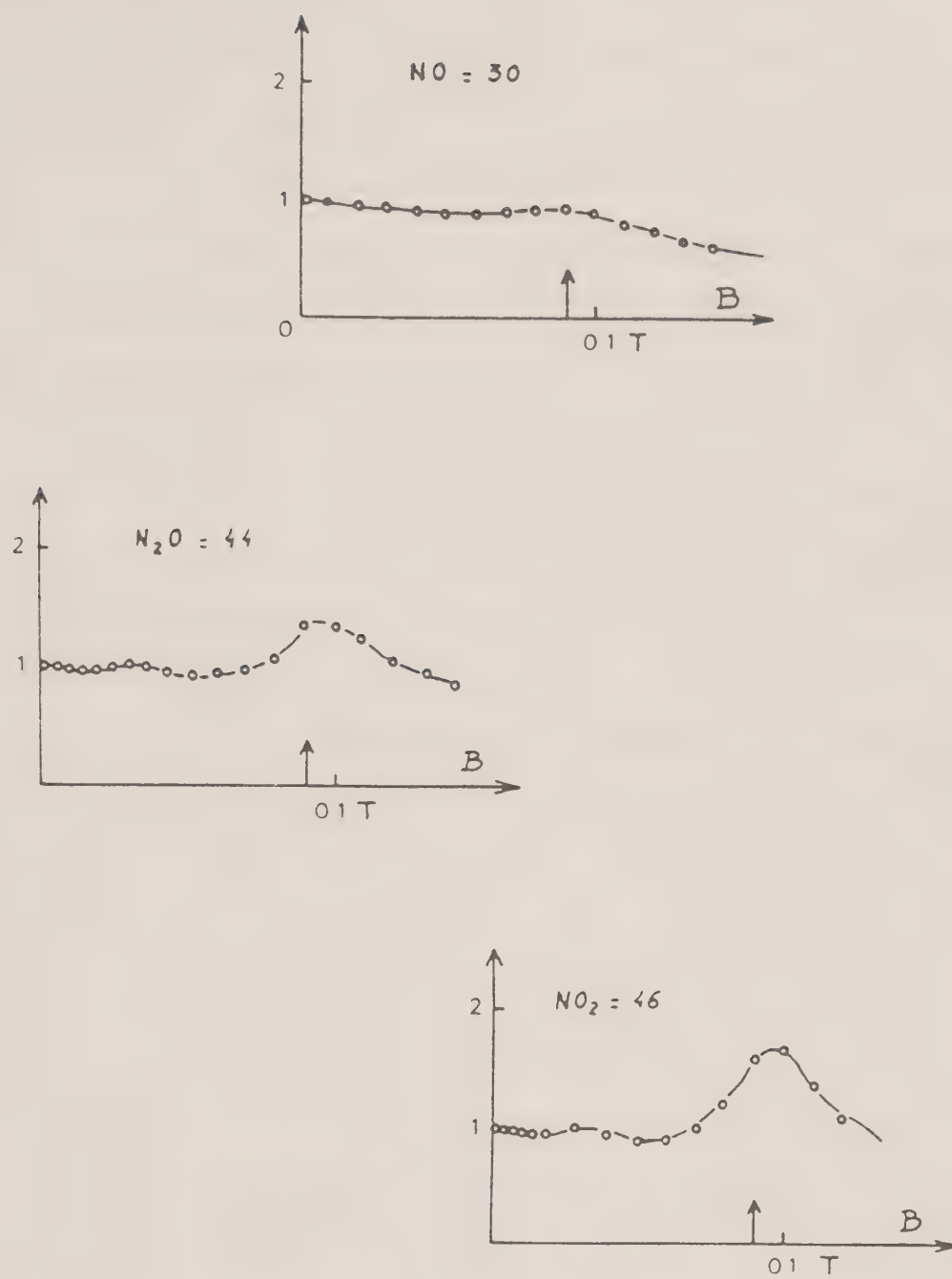


Figure 1/II. Intensité du signal détecté au spectrographe de masse pour NO , N_2O , NO_2 .

$$v^2 = \frac{\left(\frac{qE}{2m}\right)^2}{(\omega - \omega_c)^2 + \frac{1}{\tau^2}}$$

où m est la masse de la particule

E est l'amplitude du champ électrique de pulsation ω

τ est le temps de vie de la particule considérée

$\omega_c = \frac{qB}{m}$ est la pulsation de résonance cyclotron.

D'autre part, le champ magnétique modifie l'énergie magnétique et le seuil de la réaction ε de la quantité correspondant à l'énergie magnétique acquise jusqu'à la recombinaison des espèces intermédiaires ionisées ou non.

Dans les réactions citées plus haut qui donnent naissance à des oxydes de l'azote, certaines font intervenir l'azote atomique qui est paramagnétique, d'autres des ions N_2^+ .

Dans ces conditions :

I°/ Le champ magnétique peut modifier le seuil ε de la réaction de la quantité

$$- M B$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - M B$$

M étant le moment magnétique.

Le facteur d'accélération : (14)

$$F = \exp\left(\frac{-\varepsilon}{KT}\right)$$

est modifié en conséquence et devient :

$$F \neq e^{-\varepsilon_0/KT} \left(1 + \frac{MB}{KT}\right)$$

On comprend alors le ralentissement de la réaction si les états excités sont diamagnétiques.

Si les états excités sont paramagnétiques (atome N)

M est positif et F augmente.

Les courbes relevées correspondent à une moyenne sur l'ensemble des états intermédiaires et on peut remarquer qu'en dehors de

la résonance cyclotron, l'effet de l'application d'un champ magnétique au milieu réactionnel est une diminution du rendement de la réaction.

2°/ Mais quel que soit le produit intermédiaire, les réactions font intervenir des états excités obtenus par le choc des électrons (16,17).

En première approximation, ces chocs sont d'autant plus efficaces que les électrons sont plus rapides. Le maximum de vitesse des électrons étant atteint à la résonance cyclotronique de ces derniers. A ce moment les électrons absorbent la puissance : (29)

$$p = \frac{E^2 q^2 \tau}{4 m}$$

Si les largeurs de raies de résonance cyclotronique des électrons sont de l'ordre de 50 MHz, leurs énergies atteignent 20 électrons/Volt.

Or la molécule d'azote par exemple demande 7 eV pour passer dans l'état métastable,

9,7 eV pour être

dissociée en atomes d'azote,

15 eV pour former

un ion N_2^+ . (Figure 2/II).

On voit que ces états intermédiaires peuvent être obtenus par des électrons participant à une résonance cyclotron.

La résonance cyclotron se produit à la pulsation $\omega_c = \frac{q B_c}{m}$

Dans notre cas ω est fixe et est égal à $2 \pi \times 2450$ MHz, ce qui conduit à un champ magnétique $B = 0,0875$ Tesla.

Sur les courbes obtenues on observe nettement un maximum correspondant assez bien à cette valeur.

On en déduit alors qu'à la résonance, l'énergie des électrons est maximum pour exciter des molécules et le rendement des réactions chimiques augmente.

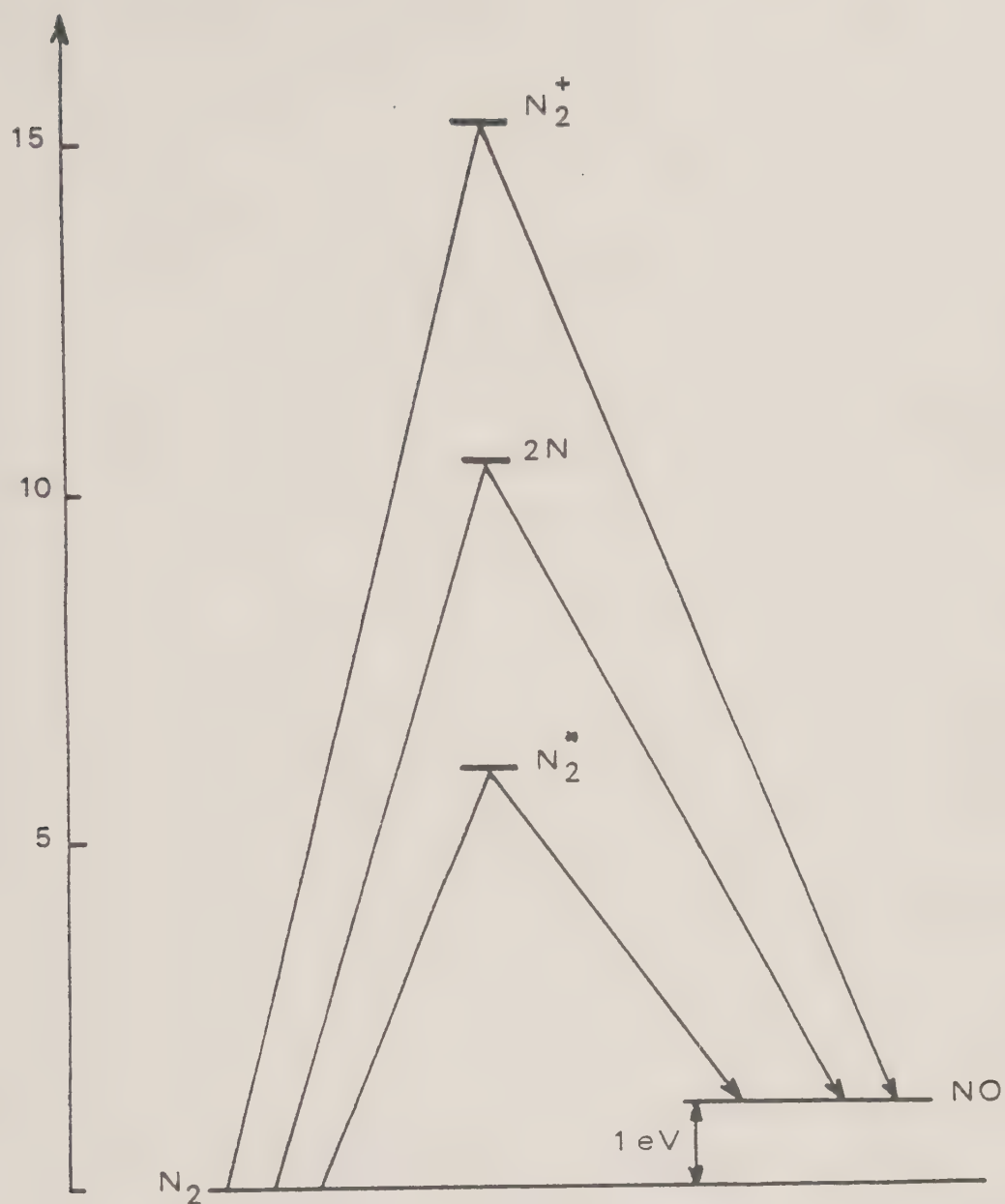


Figure 2/II. Energies liées à la molécule d'azote.

Remarquons toutefois que si la valeur théorique de résonance cyclotron correspond à 0,0875 T certaines des courbes font apparaître un léger déplacement du maximum de rendement vers les champs plus élevés.

Une explication possible à ce phénomène est la suivante :

La partie réelle de la susceptibilité électrique hyperfréquence χ' est positive si $\omega < \omega_c$ (ou $B > B_c$) et négative si $\omega > \omega_c$ (ou $B < B_c$) (c'est un résultat général en spectroscopie).

On conçoit donc qu'au dessus de la résonance (au sens du champ magnétique $B > B_c$) le gaz soit soumis à une pression de radiation ayant pour effet de le comprimer ($\chi' > 0$) ce qui introduit une dissymétrie dans la courbe de résonance.

Variation de l'intensité lumineuse émise par le milieu réactionnel.

Sur le même dispositif expérimental, nous avons également enregistré à l'aide d'une photodiode les variations d'intensité lumineuse émise par la décharge (Figure 3/II).

Précisons que ces variations sont parfaitement perceptibles à l'oeil nu.

La corrélation avec les courbes précédentes est évidente.

L'émission lumineuse augmente avec le nombre et, en général, avec l'énergie des électrons présents dans un plasma.

A la résonance cyclotron, les électrons acquièrent un maximum d'énergie et deviennent plus efficaces pour exciter et ioniser d'autres molécules et ainsi accroître l'intensité de l'émission lumineuse.

Notons que l'émission lumineuse est due à l'ensemble des espèces présentes, dont les oxydes de l'azote ne forment qu'une partie.

Nous avons également observé des résonances plus ou moins nettes correspondant à des harmoniques de la fréquence d'excitation ($\omega = \omega_c \times n$).

On peut alors se poser la question de savoir si, en présence

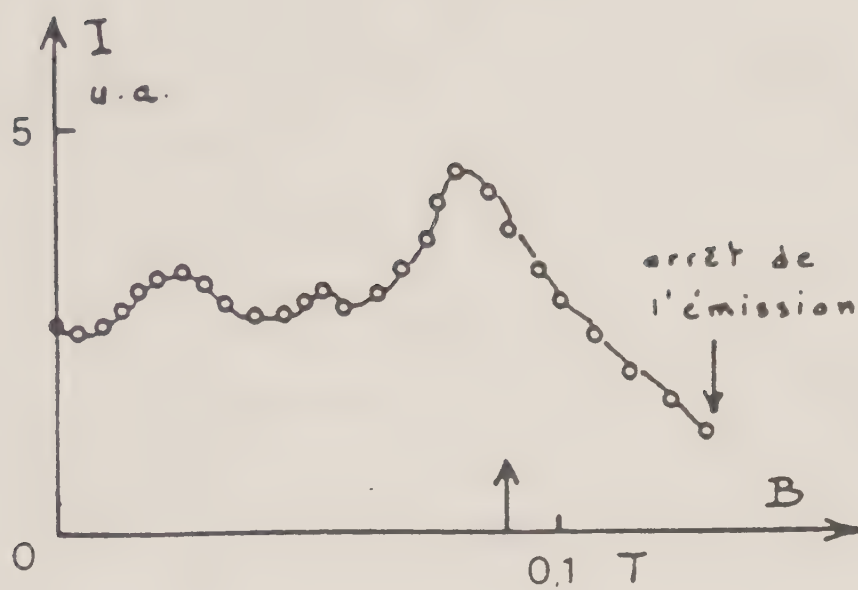


Figure 3/II. Emission lumineuse du milieu.

de champ magnétique statique et de champ électrique hyperfréquence on peut voir apparaître des résonances identiques à celles observées en Spectroscopie Hertzienne Résonance Paramagnétique Electronique ou résonance électrique (2, 7, 38).

L'étude théorique proposée montre que ce n'est pas le cas.

L'explication paraît alors se trouver dans le fait que le champ électrique de pulsation ω n'étant pas homogène, sa circulation pendant le temps de vie d'une particule n'est pas nulle.

$$\rho = \int q E dr \neq \frac{q^2 \Delta E E}{m \tau \omega}$$

ΔE étant l'inhomogénéité spatiale de E .

On peut déduire le temps de vie τ d'une particule de la largeur des raies de résonance.

Dans notre cas il vient $\tau : 10^{-8} \text{ s}$

D'où on tire :

$$r = \frac{1}{\omega} \frac{eE}{m} \quad \tau = 0,1 \text{ mm}$$

Notons que cet ordre de grandeur est parfaitement compatible avec les dimensions géométriques du plasma.

Sur un tel intervalle on peut calculer

$$\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-1}$$

L'énergie absorbée par suite de l'inhomogénéité du champ électrique hyperfréquence est une fraction non négligeable de l'énergie absorbée lors de la résonance vraie.

Ceci permet d'expliquer le phénomène suivant :

Alors que dès 1200 G le tube à décharge s'éteint, on peut obtenir de nouveau une décharge aux alentours de 2500 Gauss.

Une tentative de modélisation des phénomènes observés rendant compte des résonances harmoniques est donnée chapitre III.

II.2 - Résonance cyclotronique d'un électron :

Lors des expériences réalisées, nous avons constaté qu'il se produisait des phénomènes de résonance en dehors de la résonance cyclotron vraie et en particulier pour des valeurs de champ magnétique correspondant à des harmoniques de la fréquence d'excitation.

Nous nous proposons ici de vérifier de façon théorique qu'il n'apparaît pas de résonance à caractère harmonique si on ne prend pas en considération les inhomogénéités des champs électrique ou magnétique ou les non linéarités dans la relaxation.

Deux démonstrations sont proposées :

Première démonstration :

Nous utilisons le formalisme de Beauchamp (6).

Dans les calculs qui suivent, nous ne tiendrons pas compte du terme $\frac{m v}{\tau}$ qui traduit la perte progressive d'activité de l'électron, ceci revient à s'intéresser à un régime établi (instantané) ou à une moyenne dans le temps sur l'ensemble des électrons.

Appelons $\vec{E}$ le vecteur champ électrique et $\vec{B}$ le vecteur champ magnétique.

Pour une particule de charge q et de masse m , la relation fondamentale de la dynamique $\vec{F} = m\vec{\gamma}$ s'écrit :

$$m \vec{\gamma} = q\vec{E} + q \vec{v} \wedge \vec{B}$$

où v est le vecteur vitesse,

d'où :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{E} + q \vec{v} \wedge \vec{B} \quad (1)$$

dans un repère fixe.

En se plaçant dans un repère tournant autour du champ magnétique constant B_z .

on a : $\frac{d\vec{v}}{dt(\text{fixe})} = \frac{d\vec{v}}{dt(\text{tournant})} + \vec{\Omega} \wedge \vec{v}$

et la relation (1) devient :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt(\text{tournant})} = q\vec{E} + q \vec{v} \wedge \vec{B} - m \vec{\Omega} \wedge \vec{v}$$

Soit en écriture matricielle :

$$\frac{dV}{dt} = A V + \phi(t) \quad (2)$$

avec :

$$V = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix} ; \quad A = \begin{pmatrix} 0 & -(\omega_0 - \omega) \\ \omega_0 - \omega & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

et $\omega_0 = \frac{-q B}{m}$

$$\phi(t) = \frac{q E_x}{m} \begin{pmatrix} 1 + \cos 2 \omega t \\ -\sin 2 \omega t \end{pmatrix}$$

ω est la pulsation du champ électrique et est également la pulsation du référentiel tournant.

La recherche des résonances revient à résoudre la relation (2)

Première étape :

On cherche les valeurs propres et vecteurs propres de la matrice A.

Soit donc le problème aux valeurs propres :

$$(A - r I) \vec{V} = 0$$

$$\begin{pmatrix} -r & -(\omega_0 - \omega) \\ \omega_0 - \omega & -r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

Pour que ce système admette d'autres solutions que la solution triviale, il faut que le déterminant de la matrice soit nul.

d'où :

$$r^2 + (\omega_0 - \omega)^2 = 0$$

$$r = \pm i (\omega_0 - \omega)$$

On a alors $ra + (\omega_0 - \omega)b = 0$

d'où :

$$-b = \frac{r}{\omega_0 - \omega} a$$

à la valeur propre

$$r_1 = -i (\omega_0 - \omega)$$

correspond le vecteur propre $\begin{vmatrix} 1 \\ i \end{vmatrix}$

et à la valeur propre

$$r_2 = i (\omega_0 - \omega)$$

correspond le vecteur propre $\begin{vmatrix} 1 \\ -i \end{vmatrix}$

La matrice spectrale s'écrit alors :

$$\Lambda = \begin{vmatrix} -i (\omega_0 - \omega) & 0 \\ 0 & i (\omega_0 - \omega) \end{vmatrix}$$

et la matrice modale s'écrit :

$$S = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{vmatrix}$$

$$\text{d'où } S^{-1} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{vmatrix}$$

On sait d'autre part que :

$$S^{-1} A S = \Lambda \quad (4)$$

Deuxième étape :

On fait la transformation :

$$V = S U$$

d'après (2) et (4) on obtient :

$$\frac{d}{dt}(S U) = A (S U) + \phi (t)$$

$$S \frac{dU}{dt} = A (S U) + \phi (t)$$

$$\frac{dU}{dt} = \Lambda U + S^{-1} \phi (t)$$

Troisième étape :

On fait la nouvelle transformation :

$$U = e^{\Lambda t} W$$

$$\text{d'où } \Lambda e^{\Lambda t} W + e^{\Lambda t} \frac{dW}{dt} = \Lambda e^{\Lambda t} W + S^{-1} \phi (t)$$

$$\frac{dW}{dt} = e^{-\Lambda t} S^{-1} \phi (t)$$

Soit :

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{2} \frac{qE_x}{m} \begin{vmatrix} e^{i(\omega_0 - \omega)t} & 0 \\ 0 & e^{-i(\omega_0 - \omega)t} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 + \cos 2\omega t \\ -\sin 2\omega t \end{vmatrix}$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{qE_x}{2m} \begin{vmatrix} e^{i(\omega_0 - \omega)t} + e^{i(\omega_0 + \omega)t} \\ e^{-i(\omega_0 - \omega)t} + e^{-i(\omega_0 + \omega)t} \end{vmatrix}$$

d'où :

$$W(t) = \frac{qE_x}{2m} \begin{vmatrix} \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t}}{i(\omega_0 - \omega)} + \frac{e^{i(\omega_0 + \omega)t}}{i(\omega_0 + \omega)} \\ \frac{e^{-i(\omega_0 - \omega)t}}{-i(\omega_0 - \omega)} + \frac{e^{-i(\omega_0 + \omega)t}}{-i(\omega_0 + \omega)} \end{vmatrix}$$

et :

$$V = S e^{\Lambda t} W(t)$$

Sous cette forme, la seule résonance que l'on voit apparaître

est :

$$\omega = \omega_0$$

Deuxième démonstration :

Soit un repère tournant R (x, y, z)

$$\text{On a : } \frac{d\vec{v}}{dt/R} = \vec{v} \wedge (\vec{\Omega} + \frac{q\vec{B}}{m}) - \frac{1}{\tau} \vec{v} + \frac{q\vec{E}}{m} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Soit : } \frac{0}{V_x} &= -\frac{V_x}{\tau} + (\omega - \omega_0) V_y + \frac{qE}{m} (1 + \cos 2\omega t) \\ \frac{0}{V_y} &= -\frac{V_y}{\tau} - (\omega - \omega_0) V_x - \frac{qE}{m} (\sin 2\omega t) \end{aligned} \quad (2)$$

Etant donné que l'on a affaire à un système linéaire, on peut chercher une solution de la forme :

$$\begin{aligned} V_x &= A_0 + A_1 \cos 2\omega t + A_2 \sin 2\omega t \\ V_y &= B_0 + B_1 \cos 2\omega t + B_2 \sin 2\omega t \end{aligned} \quad (3)$$

Il vient donc en reportant (3) dans (2) :

$$\begin{aligned} \text{I}^{\circ} / \quad & -\frac{A_0}{\tau} + (\omega - \omega_0) B_0 = \frac{-qE}{m} \\ & (\omega - \omega_0) A_0 + \frac{B_0}{\tau} = 0 \end{aligned}$$

c'est à dire :

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{\frac{qE}{m} \frac{1}{\tau}}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{\tau^2}} \\ B_0 &= \frac{-\frac{qE}{m} (\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{\tau^2}} \end{aligned}$$

A ce stade on peut exprimer l'amplitude du vecteur vitesse

$$A_0^2 + B_0^2 = \left(\frac{qE}{m}\right)^2 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{\tau^2}}$$

Cette quantité est bien maximale lorsque $\omega = \omega_0$.

2°/

$$\begin{vmatrix}
 2\omega & -\frac{1}{\tau} & 0 & \omega - \omega_0 \\
 \frac{1}{\tau} & 2\omega & -(\omega - \omega_0) & 0 \\
 0 & -(\omega - \omega_0) & 2\omega & -\frac{1}{\tau} \\
 \omega - \omega_0 & 0 & \frac{1}{\tau} & 2\omega
 \end{vmatrix}
 \begin{vmatrix}
 A_1 \\
 A_2 \\
 B_1 \\
 B_2
 \end{vmatrix}
 = \frac{-qE}{m}
 \begin{vmatrix}
 0 \\
 1 \\
 1 \\
 0
 \end{vmatrix}$$

$$A_1 = \frac{qE}{m} \frac{\Delta_1}{\Delta} ; A_2 = \frac{qE}{m} \frac{\Delta_2}{\Delta}$$

$$B_1 = \frac{qE}{m} \frac{\Delta_3}{\Delta} ; B_2 = \frac{qE}{m} \frac{\Delta_4}{\Delta}$$

Δ est le discriminant de la matrice

Les Δ_i sont les discriminants des mineures

Après calcul on trouve :

$$\Delta = \left[4\omega^2 - (\omega - \omega_0)^2 \right]^2 + \frac{2}{\tau^2} \left[4\omega^2 + (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{\tau^2} \right]$$

Si on néglige l'influence du terme $\frac{1}{\tau^2}$

il vient :

$$\Delta = \left[4\omega^2 - (\omega - \omega_0)^2 \right]^2$$

Il vient ensuite :

$$\Delta_1 = 0 \quad \Delta_2 = (3\omega - \omega_0) \left[4\omega^2 - (\omega - \omega_0)^2 \right]$$

$$\Delta_3 = \Delta_2 \quad \Delta_4 = 0$$

D'où $A_1 = 0 ; B_2 = 0$

$$A_2 = B_1 = \frac{qE}{m} \frac{1}{\omega - \omega_0}$$

De nouveau il apparaît une seule résonance qui se produit pour $\omega = \omega_0$.

CHAPITRE III : RETOUR SUR LES RESONANCES HARMONIQUES.

La condition de résonance cyclotronique des électrons du plasma est :

$$\omega = \frac{eB}{m} \quad (1)$$

e étant la charge de l'électron, m sa masse, B la valeur du champ magnétique statique et ω la pulsation du champ électrique.

Mais on observe également d'autres résonances, en particulier si :

$$\omega = \frac{3 eB}{m} , \frac{5 eB}{m} , \frac{2 eB}{m} \quad (2)$$

Parmi ces résonances supplémentaires, la plus facile à observer est la première.

Diverses causes peuvent être invoquées seules ou simultanément pour interpréter ces résonances.

Comme ces résonances existent dans une gamme de pressions assez étendues, il ne nous semble pas possible qu'elles soient dues uniquement à des fréquences de combinaison entre la résonance cyclotron et des ondes de plasma (9, 37).

Une cause possible est par contre l'inhomogénéité spatiale du champ hyperfréquence qui, au cours du déplacement des électrons, produit une modulation en amplitude dans le temps du champ hyperfréquence vu par les électrons.

Il en résulte la formation de bandes latérales de modulation qui font que des résonances peuvent être observées même lorsque la condition (1) n'est pas satisfaite.

Il nous est apparu que si le terme d'amortissement qui intervient dans les équations du mouvement n'est pas de la forme $\frac{\vec{v}}{\tau}$ comme il est commode de le prendre habituellement, mais comporte des termes non linéaires, de telles résonances peuvent intervenir.

Il est toutefois possible que ces non-linéarités dépendent du milieu réactionnel, donc du gaz.

Afin de pouvoir comparer les phénomènes se produisant dans différents gaz, il nous a semblé qu'une des façons les plus simples était de mesurer l'énergie moyenne des électrons (qui dans le cas présent est proportionnelle au carré de la vitesse) par l'intermédiaire de l'émission lumineuse du milieu que nous supposerons proportionnelle à l'énergie des électrons.

Pour mesurer l'émission lumineuse, nous avons utilisé une photodiode fonctionnant en photopile dont le courant de court-circuit est proportionnel à l'irradiance. Le courant est lu directement sur un ampèremètre sensible.

Le reste du montage expérimental étant identique à celui déjà décrit, nous avons mesuré l'émission lumineuse de différents gaz ionisés sous l'effet du champ électrique hyperfréquence, pour différentes valeurs B du champ magnétique statique.

Les résultats sont résumés sur la figure 1/III.

Les unités sur l'axe vertical sont arbitraires et nous avons ramené les courbes à la même ordonnée de référence à la résonance principale.

On voit alors que les résonances supplémentaires se produisent avec des intensités très différentes; en particulier, il y a une différence de comportement entre l'oxygène pur et l'air.

Ce dernier fait est à rapprocher des courbes donnant la section de collision électron-molécules dans le cas de l'oxygène et

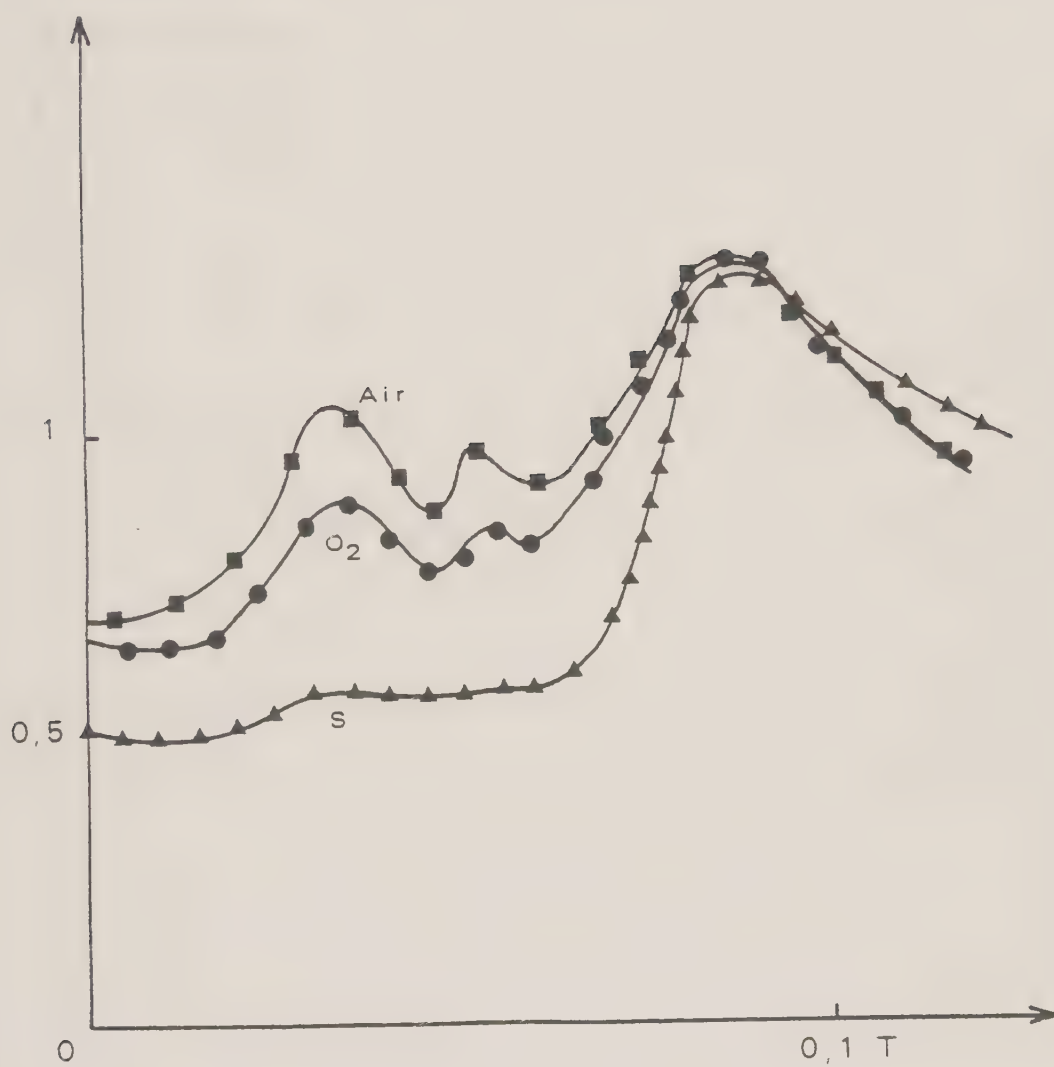


Figure 1/III. Emission lumineuse de différents gaz.

de l'azote (figure 2/III) (22). La première étant moins accidentée que la seconde qui présente une sorte de résonance.

La vapeur de soufre présente une résonance $\omega = 3 \omega_0$ pratiquement négligeable.

L'équation décrivant le mouvement de l'électron est :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = e \vec{E}(t) + e \vec{v} \wedge \vec{B} - \frac{m}{\tau} \vec{v} \quad (3)$$

Soit donc un référentiel fixe $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$ avec $\vec{E} = E \vec{x}$, $\vec{B} = B \vec{z}$ et $\vec{v}$ ayant pour composante x , y , 0 .

L'équation (3) conduit au système :

$$\ddot{x} = \frac{eB}{m} y + \frac{e}{m} E - \frac{x}{\tau} \quad (4)$$

$$\ddot{y} = -\frac{eB}{m} x - \frac{y}{\tau}$$

Négligeons dans un premier temps les termes de relaxation

$$\ddot{x} = \frac{eB}{m} y + \frac{e}{m} E_0 \sin \omega t$$

$$\ddot{y} = -\frac{eB}{m} x$$

en posant $\omega_0 = \frac{eB}{m}$ et $f = \frac{eE_0}{m}$ et en faisant l'hypothèse que les vitesses initiales X_0 et Y_0 sont nulles, les solutions de ces équations sont :

$$x = \frac{-f\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} [\cos \omega t - \cos \omega_0 t] \quad (5)$$

$$y = \frac{f}{\omega^2 - \omega_0^2} [\omega_0 \sin \omega t - \omega \sin \omega_0 t]$$

Nous remarquons que :

$$\bar{x}^2 = \omega^2 \left(\frac{f}{\omega^2 - \omega_0^2} \right)^2$$

$$\text{et } \bar{y}^2 = \frac{\omega^2 + \omega_0^2}{2} \left[\frac{f}{\omega^2 - \omega_0^2} \right]^2$$

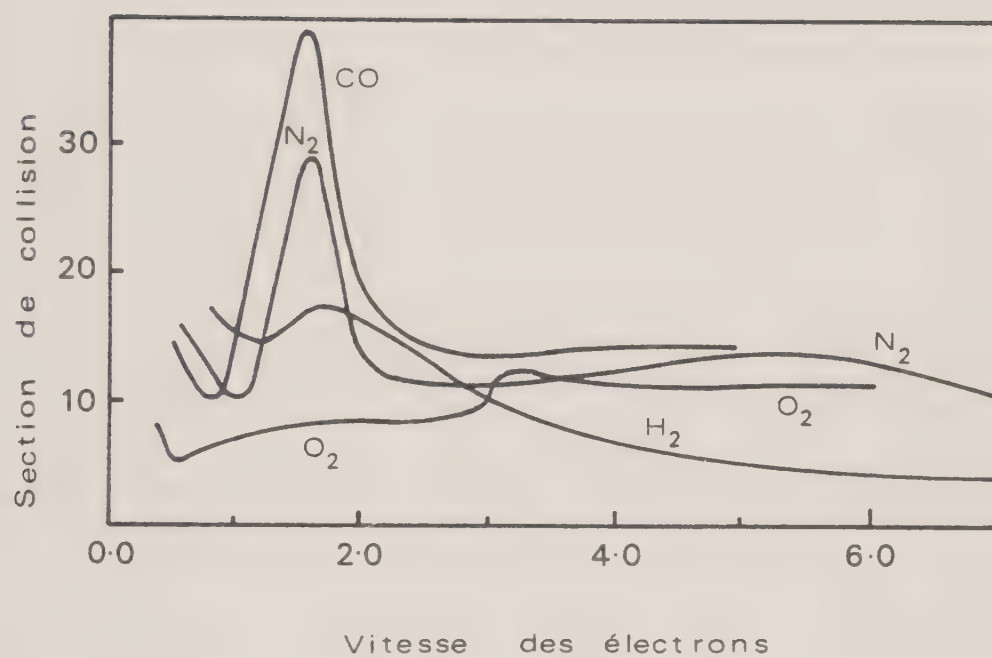


Figure 2/III. Section de collision électron/molécule pour O₂, N₂.

ce qui veut dire en particulier que si $\omega > \omega_0$, le mouvement se fait surtout suivant $\vec{x}$.

Dans ces conditions nous conservons seulement un terme de relaxation suivant $\vec{x}$

$$\dot{\dot{x}} = - \frac{x}{\tau}$$

En négligeant $(\frac{1}{\tau})^{\circ} x$ devant $\frac{x^{\circ}}{\tau}$ nous obtenons :

$$\dot{\dot{x}}^{\circ} + \frac{\dot{x}}{\tau} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} \dot{E} \quad (6) \text{ dans laquelle nous posons :}$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{\alpha x^2}{E^2}$$

pour rendre compte des non-linéarités et du fait que le nombre des électrons augmente si la puissance microonde diminue. (17)

Le système étudié est alors modélisé par l'équation :

$$\dot{\dot{x}}^{\circ} + \frac{\dot{x}}{\tau_0} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} \dot{E} - \frac{\alpha x^2 \dot{x}}{E^2} \quad (7)$$

Cette équation (du style Van der Pol) est celle d'un résonateur de fréquence propre ω_0 , excité par la force extérieure $\frac{e}{m} \dot{E} = \frac{e}{m} E_0 \omega \cos \omega t$ et par la force perturbatrice $-\frac{\alpha x^2 \dot{x}}{E^2}$, dans laquelle nous remplaçons E^2 par sa valeur moyenne $\frac{E_0^2}{2}$.

1/ La réponse principale du résonateur est à la pulsation ω_0 :

$$x \approx A \cos (\omega_0 t + \phi)$$

L'équation (7) se comporte pratiquement comme une équation linéaire car le terme perturbateur (en $3 \omega_0$) étant loin de la bande passante n'a aucune influence, alors que la contribution en ω_0 du terme perturbateur modifie légèrement le terme de relaxation $\frac{\dot{x}}{\tau_0}$.

L'amplitude est pratiquement la même que celle donnée par l'équation linéaire des oscillations entretenues en présence de frottement.

$$\text{Soit } A = \frac{\frac{e}{m} E_0 \omega}{\left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2}{\tau_0^2} \right]^{1/2}} \quad (8)$$

2/ Supposons $\omega \approx 3 \omega_0$. Ecrivons que la réponse principale du résonateur se fait à ω_0 , avec en plus une réponse plus faible à la pulsation ω

$$X \approx A \cos (\omega_0 t + \phi) + a \cos (\omega t + \psi) \quad (9)$$

En portant cette solution dans (7) et en identifiant (méthode de la balance harmonique) on trouve que :

$$a = \frac{\frac{e}{m} E_0 \omega}{\left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2}{\tau_0^2} \right]^{1/2}} \quad (10)$$

Et pour les termes à la pulsation ω_0 :

$$\ddot{X} \omega_0 + \frac{\dot{X} \omega_0}{\tau_0} + \omega_0^2 X \omega_0 = \frac{2\alpha}{E_0^2} \left[A^2 a \cos^2 (\omega_0 t + \phi) \sin (\omega t + \psi) + a^2 A \omega_0 \cos^2 (\omega t + \psi) \sin (\omega_0 t + \phi) \right]$$

Le premier terme du crochet donne un $\sin [(\omega - 2 \omega_0)t + \psi - 2\phi]$ qui, identifié au terme en $-\omega_0$ fournit la résonance $\omega = 3 \omega_0$.

L'amplitude est donnée par :

$$A = \frac{\alpha A^2 a \omega}{2 E_0^2} \left[\omega_0^2 - (\omega - 2 \omega_0)^2 + \frac{(\omega - 2 \omega_0)^2}{\tau_0^2} \right]^{-1/2}$$

$$\text{d'où : } A = \frac{2 E_0^2}{\alpha a \omega} \sqrt{\omega_0^2 - (\omega - 2 \omega_0)^2 + \frac{(\omega - 2 \omega_0)^2}{\tau_0^2}}$$

Si $\omega = 3 \omega_0$ il vient :

$$A = \frac{2 E_0^2}{3 \alpha \tau_0} \quad \text{et c'est un maximum.}$$

Les non linéarités dans la relaxation électrons-molécules expliquent les phénomènes observés.

D'autres résonances harmoniques à des fréquences très différentes ont été observées récemment lors de la propagation d'ondes radio à très basse fréquence près du pôle magnétique. Nous pensons que des phénomènes semblables à ceux étudiés ici expliquent (au moins en partie) ces résonances supplémentaires.

CHAPITRE IV : EXPERIENCE DE RESONANCE CYCLOTRONIQUE AUX HYPERFREQUENCES.

Dans le chapitre II nous avons eu besoin d'utiliser une puissance hyperfréquence assez forte pour obtenir l'entretien de la décharge dans un milieu gazeux.

Nous avons trouvé intéressant de chercher à réduire la puissance nécessaire en produisant directement des électrons dans le volume même où doit avoir lieu la résonance cyclotron.

Nous avons ainsi été amenés à mettre au point un montage utilisant comme source hyperfréquence un klystron de faible puissance type 2 K 25 délivrant environ 30 mW.

Compte tenu de l'équipement dont nous disposons au laboratoire, le domaine de fréquence utilisé est la bande X.

Le problème essentiel à résoudre est la construction d'une cavité appropriée associée à un spectromètre hyperfréquence permettant la détection du phénomène de résonance cyclotron par le champ électromagnétique hyperfréquence.

IV.1 - Description de la cavité hyperfréquence.

On a vu que dans l'expérience de résonance cyclotronique, il est nécessaire que le champ électrique microonde soit orienté perpendiculairement au champ magnétique statique.

Il faut aussi pouvoir produire des électrons avec un dispositif n'affectant pas de façon trop sensible le mode de la cavité.

Parmi les cavités donnant au champ microonde une configuration assez simple, se trouve la cavité cylindrique de révolution T.E. 0 1 1

Les indices l , m , n (ici respectivement 0, 1 et 1) caractérisent les ondes stationnaires suivant θ , r et z .

Dans une telle cavité, les lignes de forces du champ électrique sont des cercles contenus dans des plans perpendiculaires à l'axe de révolution puisque la configuration du champ électromagnétique est donnée par les relations (15, 24, 30).

$$E_{\theta} = \frac{2 H_0 \omega u a}{x'_{01}} J'_0 \left(x'_{01} \frac{r}{a} \right) \sin \beta_g z$$

$$B_z = - 2j H_0 J_0 \left(x'_{01} \frac{r}{a} \right) \sin \beta_g z$$

$$B_r = - 2j H_0 \frac{\beta_g}{x'_{01}} J'_0 \left(x'_{01} \frac{r}{a} \right) \cos \beta_g z$$

$$\text{où } \beta_g = \frac{\pi}{l} \quad a = \frac{D}{2}$$

x'_{01} correspond au 1er zéro de la dérivée de la fonction J_0 .

L'allure du champ électromagnétique dans cette cavité est donnée par la figure 1/IV.

La fréquence est donnée par la relation :

$$\left(\frac{1}{2L} \right)^2 = - \left(\frac{x'_{mn}}{\pi D} \right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda} \right)^2$$

où L est la longueur de la cavité

D est le diamètre de la cavité

et λ la longueur d'onde dans le vide.

x'_{mn} est la $n^{\text{ième}}$ racine de $J'_m(x)$ pour les modes T.E.

ici $m = 1$ et $n = 1$.

Par ailleurs, un autre facteur à considérer est la surtension de la cavité.

Cette dernière est maximum lorsque $D = L$ (cavité carrée).

Nous avons utilisé une cavité pour laquelle $D = L = 4,3$ cm.

Il faut maintenant placer dans cette cavité un dispositif simple produisant des électrons.

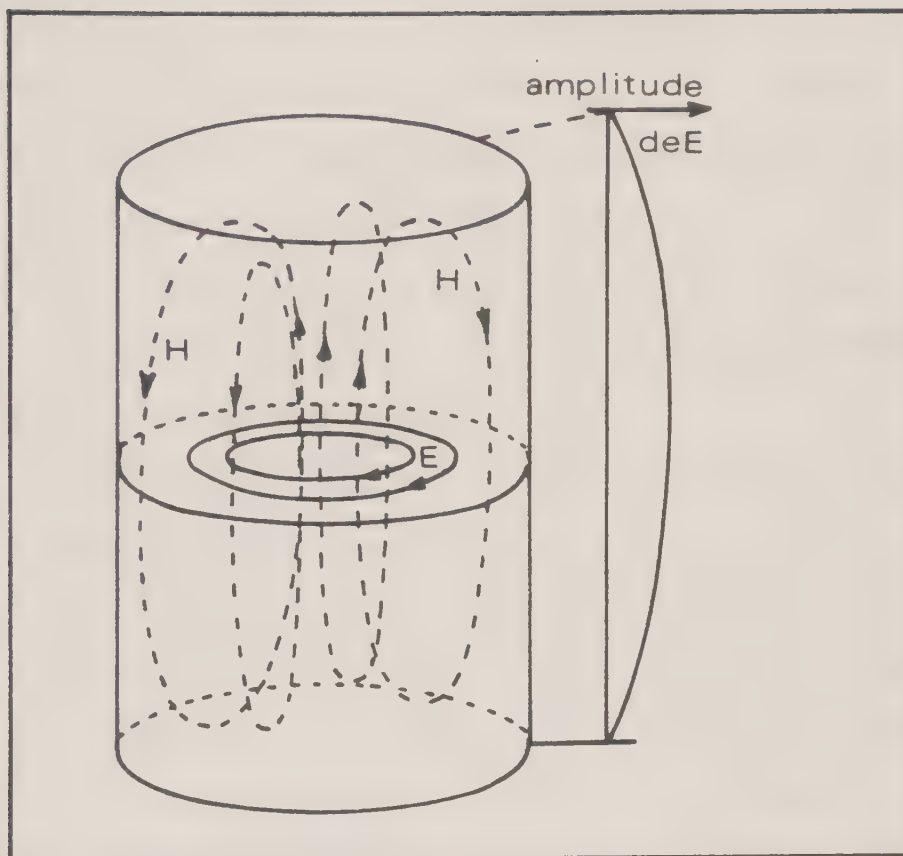


Figure I/IV. Allure du champ électromagnétique dans la cavité T.E.O.1.1.

Nous avons choisi de produire ces électrons par l'émission thermo-électronique d'un filament du type jauge à ionisation.

Il est disposé de façon à respecter la condition d'orthogonalité du conducteur et du champ électrique microonde.

Il a une longueur légèrement inférieure à L et il est rendu soigneusement parallèle à l'axe de la cavité, en particulier au voisinage du centre où le champ électrique n'est pas nul. Le diamètre du trou de couplage est choisi de façon à obtenir un couplage α légèrement inférieur à 1. Nous utilisons un trou de 8 mm de diamètre.

La cavité est rendue étanche au vide par l'usage de joints au niveau des fonds et par une feuille de mylar écrasant une mince couche de graisse à vide du côté du guide d'onde.

Une tubulure soudée sur le petit côté du guide permet de raccorder l'ensemble à une pompe à vide.

Dans ces conditions, la fréquence de la cavité est de 9355 MHz.

Une photo de la cavité réalisée est reproduite figure 2/IV.

Le filament est raccordé à une alimentation continue.

Le courant nécessaire à l'amorçage du phénomène est d'environ 1 ampère alors que le courant de maintien est d'environ 100 mA.

Le champ magnétique continu B_0 est dirigé suivant l'axe de la cavité et est donc bien perpendiculaire au champ électrique microonde.

IV.2 - Le spectromètre utilisé.

La cavité précédemment décrite fait partie d'un spectromètre hyperfréquence à réflexion dont le schéma est donné figure 3/IV.

La source des oscillations hyperfréquences est un klystron 2 K 25 asservi à la résonance de la cavité par une modulation de la tension de réflecteur.

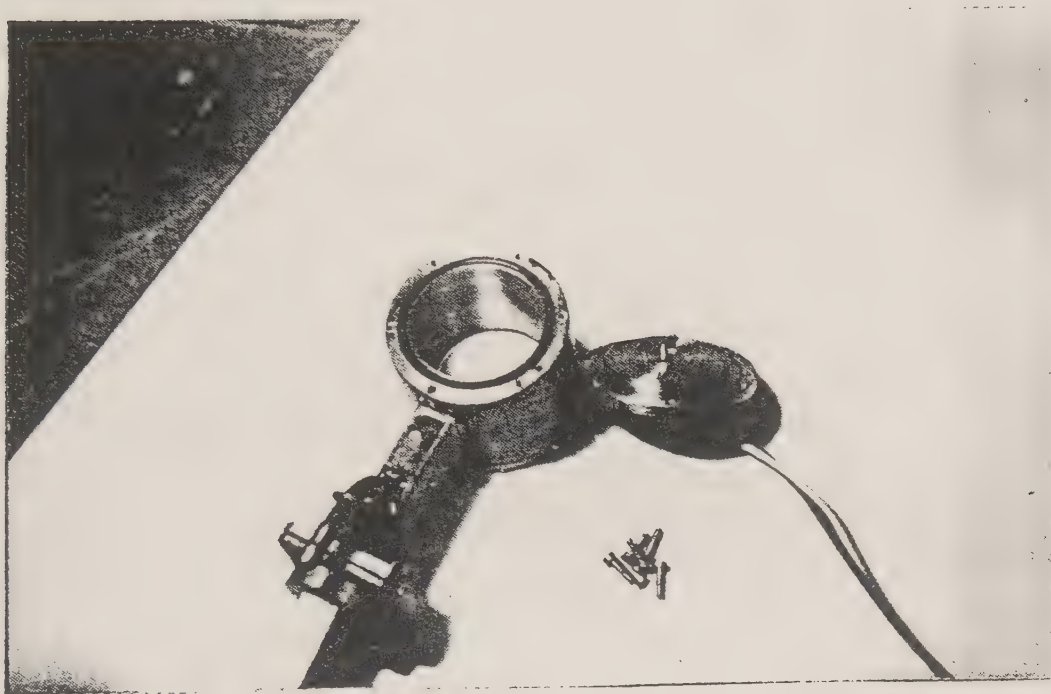


Figure 2/IV. Photographie de la cavité réalisée.

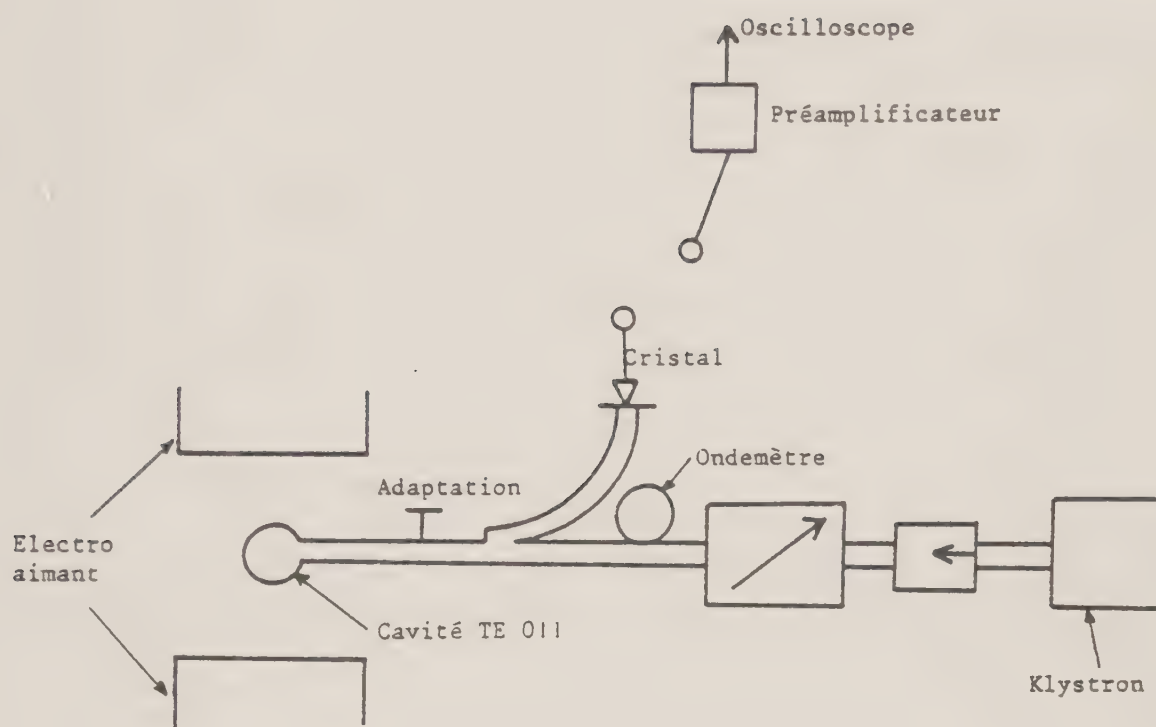


Figure 3/IV. Spectromètre hyperfréquence à réflexion.

Le phénomène est détecté par variation des propriétés hyperfréquences de la cavité détectées par un cristal attaquant un amplificateur.

Le champ électrique hyperfréquence dans la cavité est en moyenne de 0,1 V/cm.

La vitesse des électrons est (en supposant la vitesse initiale nulle)

$$v = \frac{e E \tau}{m \left[1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2 \right]^{1/2}}$$

$2 E$ étant l'amplitude du champ hyperfréquence.

Un électron décrit un cercle de rayon moyen :

$$r = \frac{v}{\omega} = \frac{e E \tau}{\omega m \left[1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2 \right]^{1/2}}$$

et la susceptibilité hyperfréquence du plasma vaut : (26)

$$\chi''_{R.C.} = \frac{P}{\epsilon_0 E} = \frac{N e^2 \tau}{\epsilon_0 \omega m \left[1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2 \right]}$$

N étant le nombre d'électrons par unité de volume.

Cette susceptibilité microonde χ_{RC} due à un effet dipolaire électrique est à comparer à la susceptibilité microonde χ_{RPE} correspondant au phénomène plus classique de résonance paramagnétique électronique associée au champ magnétique microonde et qui vaut :

$$\chi_{RPE} = \frac{N g^2 \beta^2 \omega_0}{4 kT} \frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}$$

β est le magnéton de Bohr

kT le facteur de Boltzmann

Le facteur g vaut 2,0023.

A concentration et temps de vie égaux, le rapport $\frac{\chi_{RC}}{\chi_{RPE}}$ vaut environ 10^{13} ;

essentiellement parce que :

1°/ La résonance cyclotron ne dépend pas du facteur de Boltzmann ($\approx 10^3$ à 10^4)

2°/ La résonance cyclotron est de type dipolaire électrique, la résonance de spin de type dipolaire magnétique.

Le rapport des deux types de moment dipolaire (électrique ou magnétique) est de l'ordre de 100.

On voit donc que la résonance cyclotronique électronique est bien plus facile à détecter, même si on tient compte du fait qu'elle se produit sur les électrons d'un gaz raréfié.

On comprend aussi que, bien que les fréquences des deux phénomènes soient voisines :

$$\frac{\Delta \omega_0}{\omega_0} = 0,0023$$

la résonance cyclotron va noyer complètement la R.P.E. éventuelle; ceci d'autant plus que les champs microondes sont orientés en faveur de la première et de façon à contrecarrer la seconde.

IV.3 - *Expérience.*

Après avoir fait le vide, on chauffe le filament et l'application du champ microonde permet d'observer le phénomène.

Le phénomène est reproduit sur la figure 4/IV.

On constate que la résonance apparaît le plus facilement pour une pression de 70 μ Hg. Il n'y a pas superposition exacte des deux traces aller et retour sur l'oscillographe.

Ceci est dû à ce que, dès que la résonance cyclotron se produit, une décharge s'ensuit dans le gaz et l'établissement de cette décharge n'est pas instantané.

On voit aussi sur le spectre que la courbe n'est pas Lorentzienne; ceci est dû également au fait que la résonance est accompagnée d'une



Figure 4/IV. Signal observé à l'oscilloscope.

décharge. Cette dernière disparaît dès qu'on s'éloigne de la condition $\omega = \frac{eB}{m}$, contrairement à ce qui se passe lors de l'expérience décrite au chapitre II où le fort niveau microonde maintient la décharge dans une grande plage de variation de B.

IV.4 - Autre développement de l'expérience.

La modification des propriétés hyperfréquences peut se constater non seulement en observant le signal fourni par le cristal à l'oscillographe, mais également en mesurant le courant du cristal, ce qui permet de balayer lentement le champ magnétique statique.

On constate que si on donne au champ magnétique une valeur située dans la plage de résonance cyclotron et qu'on applique alors le champ hyperfréquence, la résonance cyclotron apparaît au bout de quelques secondes même si le filament n'est pas chauffé.

Si le filament n'est pas chauffé, il peut être utilisé comme une sorte de sonde pour détecter un éventuel courant fourni par le plasma. On peut mesurer ce courant à l'aide d'un galvanomètre suivant un montage indiqué sur la figure 5/IV.

La figure 6/IV donne la valeur de ce courant pour deux puissances hyperfréquence et pour différentes valeurs de la pression.

Cette expérience présente deux aspects : le premier est l'existence même de la décharge alors qu'aucun chauffage n'est utilisé. Les électrons sont simplement produits par l'émission électronique des parois métalliques de la cavité.

A l'appui de cette assertion, on peut remarquer que, en dessous d'une certaine pression, le courant ne dépend pas de la pression, et donc pas du nombre de molécules du gaz par unité de volume.

Le deuxième aspect est l'existence d'un courant dirigé alors qu'aucune tension continue auxiliaire n'est utilisée qui correspond au fait

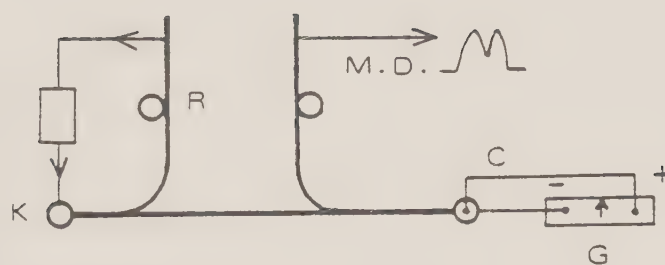


Figure 5/IV. Spectromètre type R.P.E.

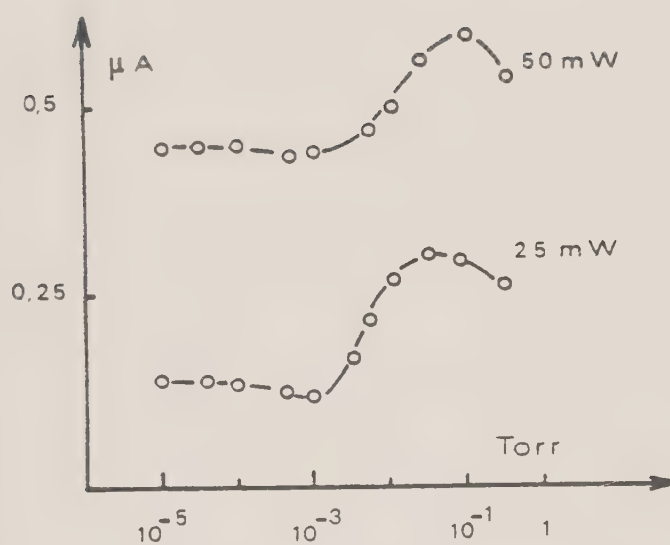


Figure 6/IV. Courant relevé au galvanomètre.

que le plasma n'est pas homogène; les deux électrodes entre lesquelles est observé le courant (à savoir la masse de la cavité d'une part et la sonde d'autre part) ne sont pas équivalentes⁽²¹⁾.

Des expériences décrites dans ce chapitre, on retiendra que l'utilisation de la résonance cyclotron permet d'obtenir des décharges hyperfréquences avec des puissances extrêmement faibles.

Toutefois, il faut produire un champ magnétique statique élevé; l'énergie nécessaire est aussi à prendre en considération, mais elle peut être réduite par l'utilisation des résonances harmoniques envisagées au chapitre III. L'étude d'une optimisation d'une production d'oxyde nitrique pourrait être également envisagée.

CHAPITRE V : APPLICATION D'UN SYSTEME DE MODULATION MECANIQUE DE FAISCEAU MOLECULAIRE : MESURES DE SECTIONS DE COLLISION DE MOLECULES.

Le système de modulation mécanique de faisceau moléculaire que nous avons décrit au chapitre I, associé à un spectrographe de masse permet de mesurer l'intensité d'un jet ou ses variations.

Celles-ci peuvent être dûes à une atténuation par des collisions avec d'autres molécules placées sur le trajet du faisceau.

Il est alors possible de mesurer des sections de collision.

Ce genre de mesures permet d'accéder à des moments multipolaires moléculaires ou également d'étalonner des jauges à vide suivant la procédure que nous allons décrire.

V.1 - Principe.

On étudie les variations d'intensité d'un faisceau moléculaire traversant une cible gazeuse ou gaz tampon. Le signal recueilli est de la forme :

$$I = I_0 \exp(-n \sigma \ell) \text{ Loi de Lambert-Beer}$$

où I_0 : intensité du faisceau en l'absence d'interaction

n : densité du gaz tampon (en molécules par unité de volume)

σ : est la section de collision

ℓ : est la longueur de la chambre de collision

suivant l'axe du faisceau.

En appliquant au gaz tampon (dont la pression est suffisamment faible) la loi des gaz parfaits, on relie la densité n à la pression p et à la température T dans la chambre de collisions par la relation :

$$n = \frac{N}{R} \cdot \frac{p}{T} \text{ soit } n = k \frac{p}{T}$$

où $k = 7,24 \times 10^{22}$ si p est exprimé en Pascals.

L'étude de la pente de la fonction $\text{Log } I = f(p)$,
 $-\frac{K \sigma \lambda}{T}$ permet d'accéder à la section de collision σ , T étant la température ambiante. Il suffit de connaître p . Inversement la connaissance de σ permet de déterminer la pression vraie p régnant dans la chambre et la comparaison avec la pression p' lue au moyen d'une jauge à ionisation conduit au coefficient d'étalonnage g de cette dernière pour le gaz tampon utilisé.

On a $p = p'/g$

La méthode proposée est la suivante :

1/ Un gaz A est employé comme gaz du faisceau et on détermine σ pour une interaction avec un gaz tampon B dont on relève la pression avec une jauge à ionisation.

Le coefficient d'étalonnage de la jauge étant parfaitement connu pour ce gaz

2/ On inverse le rôle des gaz A et B.

La section de collision mesurée alors étant la même que précédemment, on en déduit le coefficient d'étalonnage de la jauge pour le gaz A.

V.2 - Appareillage.

Le spectromètre utilisé est pratiquement le même que celui décrit au chapitre I; les différences sont :

La source du faisceau n'est plus la chambre à résonance cyclotronique reliée par un capillaire, mais un trou de faible diamètre par lequel le gaz du faisceau est admis sous pression.

On interpose sur le trajet du faisceau juste après le modulateur mécanique une chambre de collision où se produit l'interaction (voir Figure 1/V).

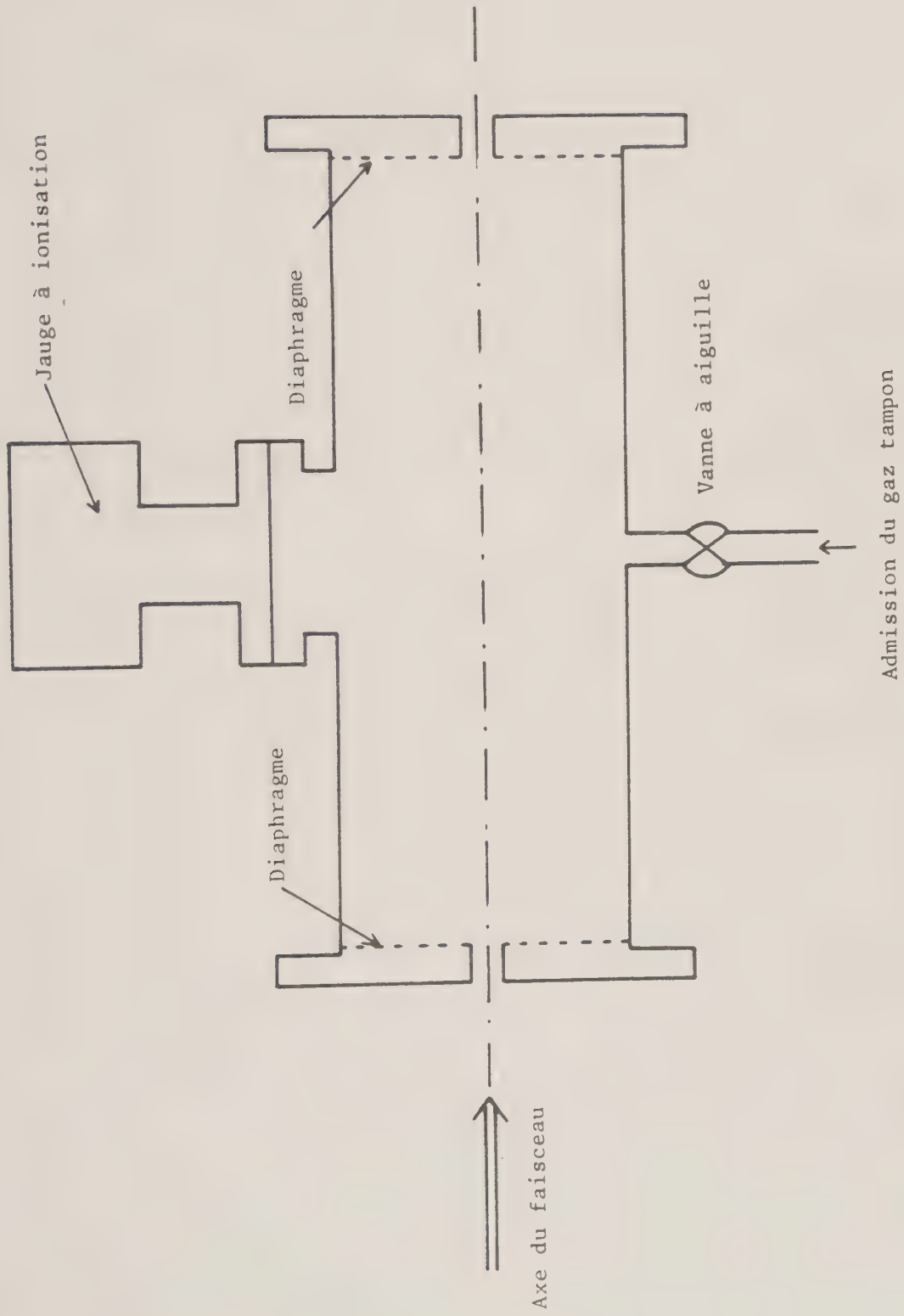


Figure 1/V. Chambre de collisions.

V.3 - La chambre de collisions .

La chambre de collisions est constituée d'un cylindre de 12 cm de diamètre et 11,5 cm de longueur.

Les flasques sont percés chacun d'un trou de 8 mm de diamètre pour permettre le passage du faisceau.

Le gaz tampon est admis dans la chambre par l'intermédiaire d'une vanne à aiguille. Cette disposition permet de régler avec précision la pression dans la chambre.

La pression est lue par un capteur à ionisation du type Bayart-Alpert. Ce type de jauge triode est en effet considéré comme un des meilleurs manomètres fonctionnant sans champ magnétique dans le domaine des basses pressions. Les principaux avantages de cette jauge sont :

- une sensibilité assez élevée.
- un dégazage facile grâce à une quantité de métal relativement faible.
- une caractéristique Pression/courant collecteur rectiligne de 10^{-3} à 10^{-10} mm de Hg.

V.4 - Discussion de la méthode .

Pour que la méthode proposée soit applicable, il est nécessaire que le comportement des deux espèces de molécules soit réciproque.

Qu'il s'agisse du gaz du faisceau ou du gaz tampon, il faut donc que la répartition des molécules suivant les différents états quantiques soit la même; les vitesses relatives doivent être également conservées.

On ne peut agir sur le gaz tampon dont l'état dépend uniquement de la température des parois de la chambre (température ambiante).

Les précautions opératoires doivent donc avoir pour objet les caractéristiques du faisceau.

Le travail de GILLET ⁽¹³⁾ a montré que lorsqu'un faisceau est formé à partir d'une source effusive, les états quantiques sont répartis de la même façon que pour un gaz placé dans une enceinte à l'équilibre thermique.

Ceci est traduit par le fait que la quantité S/N est une fonction linéaire du paramètre $\frac{2 JK^2}{2(J+1)^3}$ où J et K sont les paramètres habituels intervenant dans la description d'une molécule toupie symétrique ou légèrement asymétrique.

S est l'intensité du signal (à saturation) correspondant à une transition JK donnée et N représente la population du doublet à l'équilibre thermique dans la source. La figure 2/V représente ce phénomène pour des pressions sources de 0,5 mm de Hg (points +) et 2,5 mm de Hg (points 0). Sur cette deuxième courbe, on observe la modification de répartition due aux phénomènes de détente.

Nous avons pu vérifier que les modifications de répartitions intervenaient au voisinage de 1,5 mm de mercure et au dessus; Ceci pour un faisceau de formol et avec un trou source de 0,8 mm. Les phénomènes de détente se traduisent également par une modification de la fonction de répartition des vitesses des molécules dans le faisceau.

La mesure des vitesses des molécules dans un faisceau a fait l'objet de nombreuses recherches dans notre laboratoire ⁽⁸⁾. L'apparition des phénomènes dus à la détente sur la répartition de vitesse des molécules dans le faisceau a plus particulièrement été étudiée par J.J.MILLER ⁽²³⁾ qui, utilisant un dispositif de modulation spatio-temporel du champ d'irradiation appliqué aux molécules d'un faisceau, a établi que les modifications de répartition de vitesses apparaissaient dès lors que la pression source atteignait 0,1 mm de mercure.

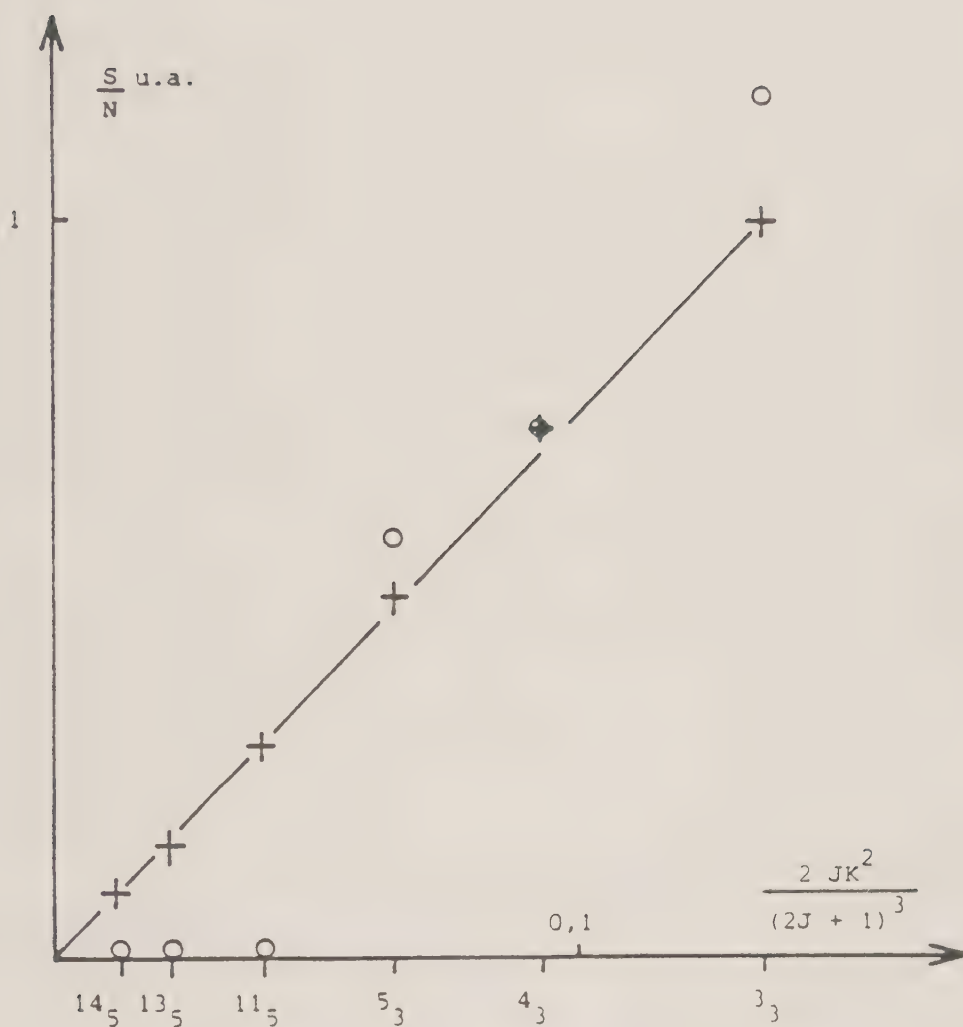


Figure 2/V. Courbe d'évolution de la répartition de population en fonction de la pression.

Il est donc nécessaire pour assurer la réversibilité des mesures proposées de travailler à une pression source inférieure à 0,1 mm de mercure. On dit alors que la source est effusive.

V.5 - Mesures.

V.5.a Etalonnage d'une jauge.

Nous avons retenu, dans un premier temps, le dioxyde de carbone et l'ammoniac.

En premier lieu, la jauge étant étalonnée pour CO_2 et le spectrographe de masse calé sur le pic 17, on mesure une section de collision $\sigma = 244 \text{ \AA}^2$ soit un rayon de collision $b = 8.81 \text{ \AA}$.

En deuxième lieu, on règle le spectrographe de masse sur le pic 44 pour obtenir le graphe de $\text{Log } I = f(p)$ avec CO_2 faisceau et NH_3 tampon, p étant la pression lue.

La section de collision étant la même que précédemment, on en déduit le coefficient d'étalonnage g de la jauge en étudiant la pente de la courbe.

On montre que $g = \frac{-3,7993 \cdot 10^{21}}{K} \sigma$

ici pour NH_3 ; $g = 0,64$.

Le fabricant de la jauge proposant 0,63 nous voyons que cette méthode est parfaitement applicable.

V.5.b Application à la mesure de moments multipolaires.

Le coefficient d'étalonnage de la jauge étant bien connu et vérifié pour l'ammoniac, nous avons utilisé ce gaz comme tampon avec le méthane comme gaz du faisceau.

En utilisant la même méthode, nous avons obtenu une valeur de section de collision σ égale à $186 \text{ \AA}^2$ soit un rayon $b = 7,7 \text{ \AA}$.

LABRUNE (19) a montré qu'en considérant comme essentielle l'interaction dipole-octopole on obtenait comme expression du rayon de collision :

$$b = \left(\frac{64\sqrt{5}}{15} \frac{\pi^2 \mu \Omega}{h\bar{v}} \right)^{1/4}$$

avec $\bar{v} = 8,67 \cdot 10^2$ m/s

d'où nous tirons :

$$\Omega = \frac{3\sqrt{5}}{64\pi^2} \frac{h\bar{v}}{\mu} b^4$$

soit avec $b = 7,7 \text{ \AA}$

$$\Omega = 2,5 \text{ D\AA}^2$$

Cette valeur à caractère expérimental est en bon accord avec celle avancée par d'autres auteurs utilisant d'autres procédés.

Ce résultat valide donc également la méthode de détermination de sections de collision que nous avons proposée.

CONCLUSION

Notre travail nous a permis de mettre en évidence l'effet d'un champ magnétique sur les résultats d'une réaction chimique.

Pour ce faire, nous avons réalisé un appareillage permettant d'associer les techniques des plasmas engendrés par un champ hyperfréquence à celles des jets moléculaires et de la spectrophotographie de masse.

Dans le cas des réactions entre l'azote et l'oxygène, on observe des variations de l'efficacité des réactions qui peuvent s'expliquer par la résonance cyclotron des électrons libres du plasma; cette résonance cyclotron permet de produire plus facilement les états intermédiaires intervenant dans la réaction.

La résonance cyclotron ne se produit pas pour une fréquence unique, mais il existe des résonances subharmoniques.

Comme nous avons constaté que ces résonances dépendaient de la nature du plasma, nous avons tenté de les interpréter plus par un effet lié aux sections de collisions électron/molécule que par des fréquences de composition.

Le phénomène de résonance cyclotron facilite grandement l'obtention de la décharge électrique dans les gaz. Ce phénomène est connu depuis fort longtemps, nous avons apporté une contribution à l'étude de ce phénomène en construisant un appareil permettant d'obtenir cette décharge avec une puissance de quelques mW.

Enfin, la plupart des expériences décrites ici sont réalisées dans un milieu à basse pression. La mesure de ces pressions est un problème qui intéressera encore longtemps les expérimentateurs.

Nous proposons une méthode d'étalonnage des jauges utilisant la mesure de sections de collisions entre deux molécules, l'une étant à l'état de jet, l'autre à l'état de tampon et dont on inverse les rôles.

L'exemple étudié ici n'est qu'un exemple parmi les multiples possibilités qu'offre la résonance cyclotron dans la chimie des plasmas.

Indiquons simplement que des études sont en cours dans notre laboratoire sur l'extraction du pétrole par un procédé mettant en oeuvre des techniques décrites dans notre mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1/ J.AMOUROUX, S.CAVADIAS, D.RAPAKOULIAS. Rev.Gen.El., 1980, t.89, N°10, p.654.
Voir aussi : l'Actualité Chimique, 1981, N°10, p.45.
- 2/ S.H.AUTLER, C.H.TOWNES. Phys.Rev., 1955, t.100, p.703.
- 3/ J.H.BALBI, G.LOMAGLIO, J.M.PARIS, J.G.THEOBALD. Journ.Chim.Phys. 1982, 79, N°5, p.469.
- 4/ J.M.BARONNET, J.COUDERT, J.RAKOWITZ, E.BOURDIN, P.FAUCHOIS.
4ème Symposium International de Chimie des Plasmas. Zurich, 1979, p.378.
- 5/ D.R.BATES. Ann.Géophys., 1952, 8, p.194.
- 6/ J.L.BEAUCHAMP. J.Chem.Phys., 1967, t.42, p.1231.
- 7/ J.C.CHARDON. Thèse d'Etat, Besançon, 1969.
- 8/ J.C.CHARDON, A.GIRE, D.GUICHON, J.M.PARIS. C.R.Acad.Sci.Paris, t.285, 1977 , B.243.
- 9/ J.L.DELCROIX. Physique des Plasmas, Dunod, 1963.
- 10/ Société E.F.I., NANTERRE, Notice technique de générateur micro-ondes, 1967.
- 11/ P.FAUCHOIS, J.RAKOWITZ. J.Phys., 1979, t.40, C.7, 289.
- 12/ F.C.FEHSNFELD, K.M.EVENSON, H.P.BROIDA. N.S.B.Report N°8701, Boulder Colorado.
- 13/ D.GILLET. Thèse d'Etat, Besançon, 1971.
- 14/ S.GLASSTONE, K.J.LAIDLER, H.EYRING. The Theory of rate processes, Mc Graw Hill Book, C.Y. New York, 1941.
- 15/ G.GOUDET, P.CHAVANCE. Ondes centimétriques : Lignes, circuits, antennes, CHIRON, Paris, 1955.
- 16/ G.GOUDET. Electricité, Masson, Paris, 1956.
- 17/ R.Von HIPPEL. Molecular Science and Engineering, John Wiley, N.Y.1959.

- 18/ J.C.LABRUNE, J.G.THEOBALD. J.Chimie Phys., 1980, t.77, p.991.
- 19/ J.C.LABRUNE, J.M.PARIS, J.G.THEOBALD. Journ.Chim.Phys.1979, 76, N°6, p.525.
- 20/ J.C.LABRUNE, J.G.THEOBALD. Rev.Sci.Instr., 1981, 52, (11), p.1774.
- 21/ I.LANGMUIR, H.M.MOTT. Gen.Electr.Rev., 1924, 27, p.810.
- 22/ H.S.W.MASSEY, E.H.S.BURHOP et H.B.GILBODY. Electronic and ionic impact phenomena, Volume II, Oxford at the Clarendon Press, 1969.
- 23/ J.J.MILLER. Thèse d'Etat, Besançon, 1979.
- 24/ C.G.MONTGOMERY. Technique des mesures en micro-ondes, CHIRON, Paris, 1953.
- 25/ Yu.N.MOLIN. Vestnik Akademaü Medicinskikh Nauk, S.S.S.R., 1981 (8), p.12-21. (En russe).
- 26/ M.NILGES, G.BARKLEY, M.SHIOTANU, J.FREED. J.Chim.Phys., 1981, 78, 11, p.909.
- 27/ P.PASCAL. Synthèse et catalyse industrielles. Paris, HERMANN, 1930.
- 28/ P.PASCAL. Nouveau traité de Chimie Minérale. MASSON, Paris, 1962, t.X.
- 29/ D.PRICE. Dynamic mass Spectroscopy, 1971, vol.II, Heyden, London. (Futrell cyclotron resonance mass spectroscopy).
- 30/ G.RAOULT. Les Ondes Centimétriques. MASSON, Paris, 1958.
- 31/ Société R.C.A. Recueil de Spécifications, circuits intégrés C.MOS, 1973.
- 32/ G.C.REID. Advances in atomic and molecular Physics. Ac.Press.New-York, 1976, 12, p.373.
- 33/ Société RIBER. RUEIL MALMAISON. Notice Technique des Analyseurs de gaz série Q.M., 1974.
- 34/ M.J.SEATON. Advances in Atomic and Molecular Physics, Ac.Press, New-York, 1975, vol.11, p.83.
- 35/ P.W.SELWOOD. Magneto Chemistry Interscience Publishers. New-York, 1956.

- 36/ L.SPITZER. Physics of Fully Ionized Gases. Interscience Publishers.
New York, 1956.
- 37/ T.H.STIX. Theory of Plasma waves. Mac Graw Hill, 1962.
- 38/ J.WINTER. Ann.Phys., 1959, t.19, p.745.
- 39/ K.P.WISSEROTH, H.BRAUNE. J.Phys., 1977, t.38, p.1249.

N° d'ordre : 55

ORIGINAL DE LA THESE DE Jean-Michel PARIS

Pour le Président de l'Université
de Franche-Comté

Le Doyen de la Faculté des Sciences
et des Techniques,

J.BULABOIS

Le

RÉSUMÉ

On analyse les produits d'un milieu réactif constitué par un plasma en formant un jet moléculaire dont on étudie l'évolution à l'aide d'un Spectrographe de masse.

Le plasma est obtenu par une décharge hyperfréquence et est plongé dans un champ magnétique.

L'analyse des résultats montre l'importance de la

résonance cyclotron des électrons du plasma. Cette résonance permet d'obtenir la décharge avec des puissances très basses.

Toutes ces expériences, réalisées aux basses pressions, nous ont conduits à mettre au point une méthode d'étalonnage de jauges à vide par mesure de sections de collisions moléculaires.

MOTS CLÉS

Chimie des Plasmas

Résonance cyclotron

Jets moléculaires

Collisions moléculaires